

**Untersuchungen zur Morphologie, Struktur und Eigenschaften
der Polymeren sowie zur Kinetik des Kristallwachstums
bei der Homo- und Copolymerisation von Trioxan**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
MARIO RODRIGUEZ BAEZA
aus Santiago/Chile

1978

**Untersuchungen zur Morphologie, Struktur und Eigenschaften
der Polymeren sowie zur Kinetik des Kristallwachstums
bei der Homo- und Copolymerisation von Trioxan**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.**

**vorgelegt von
MARIO RODRIGUEZ BAEZA
aus Santiago/Chile**

1978

Dekan: ..Prof. Dr. H. Rimpler.....

Leiter der Arbeit: ..Prof. Dr. G. Wegner.....

Referent: ..Prof. Dr. G. Wegner.....

Korreferent: ..Prof. Dr. Th. Ackermann.....

Tag der Bekanntgabe
des Prüfungsergebnisses ..29. Juni 1978.....

Erschienen in:

M. Dröscher, K. Hertwig, M. Rodríguez B. und G. Wegner,
Makromol. Chem. 177, 2793 (1976)

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes



A b s t r a c t

RODRIGUEZ BAEZA, MARIO:

UNTERSUCHUNGEN ZUR MORPHOLOGIE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN
DER POLYMEREN SOWIE ZUR KINETIK DES KRISTALLWACHSTUMS BEI
DER HOMO- UND COPOLYMERISATION VON TRIOXAN

Die kationische Polymerisation von Trioxan und dessen Copolymerisation mit 1,3-Dioxepan wurden untersucht. Die Homopolymerisation verläuft heterogen. Nach Ablauf einer Keimbildungsperiode bilden sich Kristalle von Polyoxymethylen, an deren Oberfläche die weitere Polymerisation stattfindet. Bei Verwendung von wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator und Methylenchlorid bzw. Nitrobenzol als Reaktionsmedium gelingt es, die Kinetik des Kristallwachstums mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden zu bestimmen. Die Kristalle wachsen über definierte Wachstumsspiralen in Kettenrichtung, wobei die Polymerketten zwischen den entsprechenden Oberflächen gestreckt vorliegen. Das Spiralwachstum erfolgt nach dem üblichen BCF-Mechanismus mit der Besonderheit, daß anstelle der Übersättigung des Gelösten der Anteil des Katalysators in Betracht zu ziehen ist, der an der Oberfläche der wachsenden Kristalle adsorbiert vorliegt und dort die Konzentration der wachstumsfähigen Stellen festlegt. Das Lateralwachstum der Kristalle erfolgt wahrscheinlich durch Anbau von Oligomeren, die durch den in Lösung verbleibenden Anteil des Katalysators ständig nacherzeugt werden. Durch Messung der Dichte und des Schmelzverhaltens läßt sich zeigen, daß in der Tat Kristalle ohne fehlgeordnete, sogenannte amorphe Bereiche entstehen. Dies gilt auch für den Fall der Copolymerisation bis zu einem Molenbruch an $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ von $X_{\text{OB}} \leq 0.04$. In diesem Konzentrationsbereich verhalten sich die Kristalle der Copolymeren wie für eine feste Lösung der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ Gruppen im Gitter der $-\text{CH}_2-\text{O}-$ Gruppen erwartet. Die thermodynamischen Eigenschaften der Copolymerkristalle wurden untersucht und die Exzessgrößen, nämlich die mit der Erzeugung eines Kristalldefektes durch den Cobaustein verbundene Defektenthalpie- und entropie, wurden bestimmt.

Für Mary

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Entwicklung und Bedeutung der Polyoxymethylen- chemie und der Copolymerisation	1
1.2	Wachstumsreaktionen bei der Polymerisation	3
1.3	Kristallwachstum bei der Polymerisation	7
1.4	Problemstellung	9
2.	Homopolymerisation von Trioxan (TOX) mit wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator in Methylenchlorid bei 25°C	11
2.1	Polymerisationsbedingungen	11
2.2	Zeit-Umsatz-Kurve	13
2.3	Morphologie der Kristalle	17
2.3.1	Allgemeine Phänomene	17
2.3.2	Geometrische Modelle der Kristalle	23
2.3.2.1	Bestimmung der Dicke der Kristalle	23
2.4	Innere Struktur der Kristalle	27
2.4.1	Bestimmung des Molekulargewichts durch Vis- kositätsmessungen in Hexafluoraceton-Ses- quihydrat (HFAS)	27
2.4.2	Bruchflächenuntersuchungen	28
2.4.3	Dichtemessungen	32
2.4.4	Schmelzverhalten	33
2.4.4.1	Vorbemerkungen	33
2.4.4.2	Schmelztemperatur	35
2.5	Das Lateralwachstum der Polyoxymethylen- Kristalle	
2.6	Dickenwachstum der Kristalle unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Katalysator- konzentration	44

2.7	Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation und das Wachstum der Polymethylenkristalle	50
2.7.1	Homopolymerisation von Trioxan mit wasserfreier Perchlorsäure in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) bei 0 °C	50
2.8	Polymerisation in Nitrobenzol mit wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator	58
2.8.1	Vorbemerkungen: Einfluß des Lösungsmittels bei kationischen Polymerisationen	58
2.8.2	Reaktionsgeschwindigkeit und Morphologie	59
2.9	Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Kristalle	67
2.10	Untersuchung über die Aktivität des Katalysators in der Mutterlösung bei der Homopolymerisation von Trioxan mit wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator in Methylenchlorid bei 25 °C	70
3.	Zur Kinetik des Kristallwachstums	71
3.1	Vorbemerkungen	71
3.2	Theoretische Deutung des Dickenwachstums als Funktion der Katalysator Konzentration	75
3.3	Theoretische Deutung der Kinetik des Lateralwachstums	77
3.4	Diskussion der chemischen Elementarschritte, die für das Kristallwachstum verantwortlich sind	81
4.	Copolymerisation von Trioxan mit 1,3-Dioxepan in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) und mit Bortrifluorätherat als Katalysator	86
4.1	Probenherstellung und Charakterisierung	86
4.2	Zusammensetzung der Copolymeren	87
4.2.1	Copolymerisationsdiagramm	87
4.3	Charakterisierung der Copolymeren	89
4.3.1	Analyse der Oxybutylen-Copolymeren mittels gaschromatographischer Analyse	89
4.3.2	Elementaranalyse	94

4.4	Bestimmung der Molekulargewichte. Viskositätsmessungen in Hexafluoraceton- Sesquihydrat (HFAS)	96
5.	Physikalische Eigenschaften der Copolymeren	97
5.1	Das Schmelzverhalten	97
5.1.1	Vorbemerkungen	97
5.1.2	Schmelzkurven der Copolymeren aus TOX und 1,3-Dioxepan	101
5.1.3	Schmelztemperaturen der Copolymeren	102
5.1.4	Schmelzwärmen	104
5.1.5	Die Defektenthalpie aus der Schmelzwärme	107
5.1.6	Die Defektenthalpie aus der Schmelztemperatur	110
5.1.7	Die Defektentropie	112
5.1.8	Die Dichte von Trioxan-1,3-Dioxepan Copolymeren	113
5.1.9	Kristallitdickenverteilung und Bruchflächen- Aufnahmen	118
6.	Ausführung der Experimente	125
6.1	Darstellung und Reinigung der Ausgangs- materialien	125
6.2	Durchführung der Homopolymerisation und Co- polymerisation	126
6.3	Elektronenmikroskopie	126
6.4	Lichtmikroskopie	127
6.5	Chemische Umsetzung der Copolymeren und gas- chromatographische Analyse	127
6.6	DSC-Messungen	128
6.7	Dichtebestimmung	128
7.	Literaturverzeichnis	129

Abkürzungen

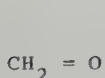
TOX	1,3,5-Trioxocan (1,3,5-Trioxan)
POM	Polyoxymethylen
BDF	Butandiol-(1,4)-formal (1,3-Dioxepan)
OM	Oxymethylengruppe von TOX
OB	Oxybutylengruppe von BDF
FDA	Formaldehyddiacetat
BDA	1,4-Butandioldiacetat
GDA	Äthylenglykoldiacetat
OB-Copolymere	Copolymere von Trioxan mit 1,3-Dioxepan
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

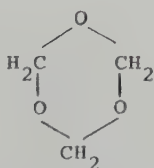
1.1 Entwicklung und Bedeutung der Polyoxymethylenchemie und der Copolymerisation

Polyoxymethylen (POM), also Makromoleküle die aus $-\text{CH}_2\text{O}-$ Grundbausteinen aufgebaut sind, wurden schon in den zwanziger Jahren von Staudinger und Kern ¹⁾ eingehend untersucht. Die POM-Forschung hat viel zur Entwicklung der Vorstellung von Makromolekülen beigetragen. Inzwischen hat POM eine wichtige technische Bedeutung als thermoplastischer Kunststoff. POM läßt sich sowohl aus Formaldehyd (I) als auch aus dessen cyclischen Oligomeren, z.B. Trioxan (1,3,5-Trioxocan) (II) oder Tetroxan (1,3,5,7-Tetraoxocan) (III) darstellen.

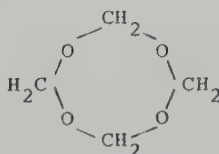
Während sich Formaldehyd sowohl anionisch als auch kationisch polymerisieren läßt, gelingt bei Trioxan nur eine kationische Polymerisation; eine radikalische Polymerisation wurde in beiden Fällen noch nicht beobachtet.



(I)



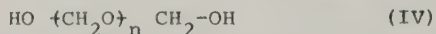
(II)



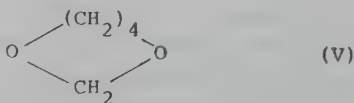
(III)

Die Polymerisation des Trioxans gelingt im Festzustand, in der Schmelze, in der Gasphase, in Suspension sowie in Lösung (Fällungspolymerisation). Diese Methoden unterscheiden sich nicht allein in der Durchführung; einige davon führen vielmehr auch zu verschiedenen Produkten, weil die Polymerisations-

bedingungen das Ausmaß der Nebenreaktionen bestimmen. Polyoxymethylene, welche durch ionische Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan gewonnen werden, tragen in der Regel halbacetalische Hydroxylendgruppen (IV), die hauptsächlich durch Übertragung mit Spuren von Wasser entstehen. Schon bei 178°C beim Schmelzen der hochmolekularen Polyoxymethylene, erfolgt von diesen thermisch instabilen Endgruppen her eine rasche Depolymerisation zu monomerem Formaldehyd.



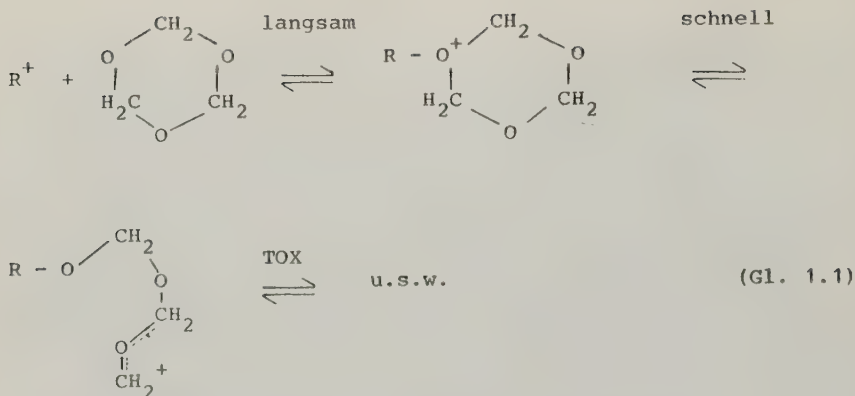
Der technischen Anwendung stand anfangs die thermische Instabilität des Polyoxymethylens entgegen. Zur Stabilisierung der Polyoxymethylene gegen diesen thermischen Abbau können die Hydroxylendgruppen verestert oder veräthert werden ²⁾. Ein technisches Produkt, das durch nachträgliche Veresterung der Endgruppen stabilisiert ist, wird unter dem Namen "Delrin" ^{3,4)}, in den Handel gebracht. Thermisch stabile Äther- bzw. Ester-Endgruppen können durch Zusatz geeigneter Polymerisationsüberträger wie Dimethylformal oder Acetanhydrid schon bei der Synthese erzeugt werden. Auch durch Einbau von statistisch verteilten Comonomerbausteinen ⁵⁾ ("Celcon" ⁶⁾, "Hostaform" ^{7,8)}), gelingt es thermisch stabile Polymere herzustellen. Von den halbacetalischen Endgruppen ausgehend depolymerisiert POM thermisch oder durch Säure katalysiert unter Abspaltung von Formaldehyd bis die Reaktion bei Erreichen des Cobausteins unter Bildung eines stabilen Kettenendes zum Erliegen kommt. Als geeignete Comonomere erwiesen sich cyclische Formale wie z.B. 1,3-Dioxepan (Butandiol-(1,4)-formal (V)).



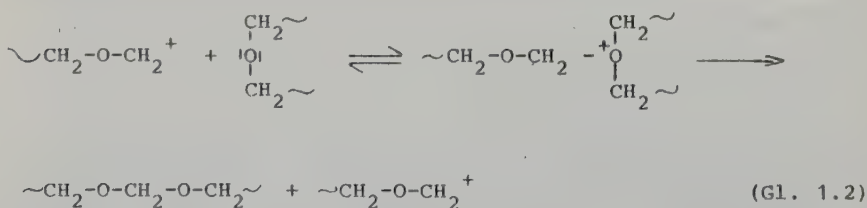
Bei der Copolymerisation mit Trioxan entsteht ein Copolymeres mit statistischer Verteilung der Oxybutylengruppen ^{9,10}). Während bei der Vakuumsublimation von formaldehydhaltigem Trioxan nur eine langsame und unvollständige Polymerisation erfolgt, bewirken typisch kationische Initiatoren eine rasche und quantitative Polymerisation des reinen Trioxans. Geeignete Initiatoren sind z.B. Borfluorid, Bortrifluorid-Ätherat und andere Friedel-Crafts-Katalysatoren. Besonders aktiv sind Perchlorsäure und Acetylperchlorat; mit letzterem wurden große kinetische Kettenlängen erreicht. Dabei sollen Ausbeute und Breite der Molekulargewichtsverteilung von der Art des Katalysators abhängen, z.B. wird berichtet, daß BF_3 zu einer engeren, HClO_4 zu einer breiteren Verteilung führt ¹¹).

1.2 Wachstumsreaktionen bei der Polymerisation

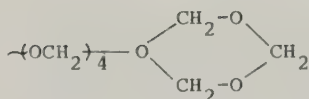
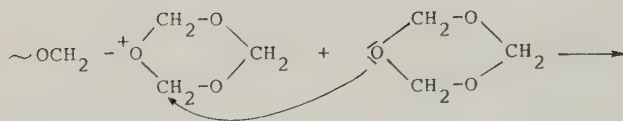
Die kationische Homopolymerisation des Trioxans verläuft heterogen. Entstehendes Polymeres fällt kristallin aus. An den aktiven Kettenenden kann Depolymerisation erfolgen, indem Formaldehyd abgespalten wird. Durch eine "back-biting"-Reaktion, bei der das aktive Kettenende in einer S_{N} -Reaktion die eigene Kette angreift, können auch cyclische Oligomere wie Trioxan und Tetroxan abgespalten werden. Für die Wachstumsreaktionen werden drei Mechanismen diskutiert: $\text{S}_{\text{N}1}$ -, $\text{S}_{\text{N}2}$ - Reaktion und die Umacetalisierung. ... Bei der $\text{S}_{\text{N}2}$ - Reaktion lagert sich ein Carbeniumion an den Sauerstoff des cyclischen Acetals an und bildet ein tertiäres Oxoniumion. Dies wird gespalten und man erhält wieder ein primäres, mesomeriestabilisiertes Oxy-Carbeniumion (R^+), dessen Kette um eine Monomereinheit gewachsen ist (Gl. 1.1)



Über das intermediär als "aktive Spezies" vorliegende Kettenende mit der Struktur eines Oxycarbeniumions läßt sich die wichtige Transacetalisierungsreaktion formulieren. Hiernach bildet sich durch Reaktion mit einem beliebig herausgegriffenen Sauerstoffatom einer anderen Kette zunächst ein tertiäres Oxoniumion, welches anschließend im Sinne von Gl. 1.2 zerfällt^{5, 8, 12}). Diese Reaktion führt somit zu einer Umverteilung des Molekulargewichts in Richtung auf eine Normalverteilung. Im Falle der Copolymerisation sorgt die Transacetalisierung für die experimentell beobachtete statistische Verteilung der Comonomerbausteine in den einzelnen Ketten.



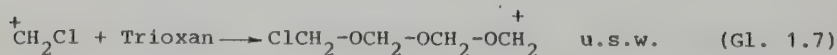
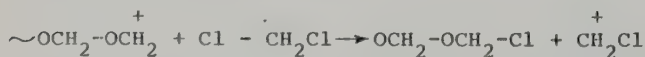
Die intramolekulare Transacetalisierung ("back-biting"-Reaktion) nach Gl. 1.3 führt zu cyclischen Oligo- und/oder Polyoxy-methylenen, indem das wachsende Kation mit einem Sauerstoffatom des gleichen Makromoleküls reagiert. Dabei werden cyclische Oligomere, wie Tetroxan, Pentoxan, Hexoxan, usw.⁹⁾ gebildet.



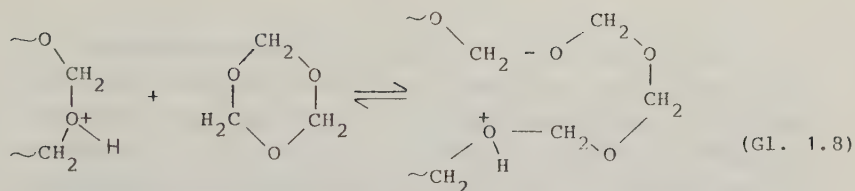
(Gl. 1.6)

Nach neueren Arbeiten von Penczek ¹⁶⁾ über die kationische Polymerisation von 1,3-Dioxolan, die homogen verläuft, ist es als wahrscheinlich anzunehmen, daß tertiäre Oxoniumionen keine Bedeutung bei der Wachstumsreaktion cyclischer Formale haben.

Bei der Polymerisation des Trioxans können Übertragungen ablaufen, die für eine Regelung des Molekulargewichts sowie für eine Stabilisierung der Endgruppen sorgen. Als Überträger können Acetale, Äther, Ester, Säuren und Alkylchloride, welche oft als Lösungsmittel verwendet werden (z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) in Betracht kommen. Dabei entstehen z.B. gemäß Gl. 1.7 Polyoxymethylene mit Chlormethoxy-Endgruppen:



Ferner kann als mechanistische Möglichkeit auch noch eine Umacetalisierungs-Reaktion diskutiert werden, über eine Ringerweiterung wie sie von Plesch und Westermann ¹⁷⁾ postuliert und durch Gl. 1.3 beschrieben wird:



1.3 Kristallwachstum bei der Polymerisation

Die Fähigkeit zur Kristallisation hat einen großen Einfluß auf die Eigenschaften von Polymeren und damit auf die technische Verwendbarkeit. Seit vielen Jahren werden Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur der kristallinen Hochpolymeren durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Kinetik der Kristallisation ein vollständiges Kristallisieren der Makromoleküle verhindert. Sie erstarren "teilkristallin". Polymere kristallisieren aus Lösung oder Schmelzen in Form von lamellaren Kristallen mit gefalteten Ketten¹⁸⁾. Typische Lamellendicken (Kettenfaltenlängen) von Kristallen aus Lösung liegen zwischen 5 - 20 nm. Infolge der großen Oberfläche eines solchen Kristalls von 10 nm Dicke und der damit verbundenen Oberflächenenergie ist ein Faltkettenkristall als metastabil anzusehen. Kristalle, in denen die Ketten nicht oder erst nach einigen tausend Ångström rückfalten, nennt man "gestrecktkettige Kristalle" und sie stellen die thermodynamische stabile Form eines kristallinen Polymeren dar.

Durch Eingriffe in die Kinetik der Keimbildung lassen sich einige Polymere in Form gestrecktkettiger Kristalle erhalten. So kann man durch Anwendung hohen Druckes Polyäthylen gestrecktkettig kristallisieren¹⁹⁾. Auch bei topochemischen Reaktionen²⁰⁾ und bei der Festkörperpolymerisation von Trioxan²¹⁾ entstehen gestrecktkettige Kristalle.

In Arbeiten von Leese und Baumber²²⁾, Iguchi^{23,24,25)} und Mateva²⁶⁾ wurde die Morphologie von POM-Kristallen untersucht, die während der Polymerisation im Lösungsmittel

entstanden waren. Mateva beschreibt die POM-Kristalle, die sie in Nitrobenzol als Lösungsmittel und mit Bortrifluorid-Ätherat als Katalysator erhielt, als gestrecktkettige Kristalle.

Mit den in Gl. 1.1, 1.6 und 1.8 formulierten Reaktionen ergab sich die Vorstellung, daß das Polymere nach folgendem Mechanismus zu gestrecktkettigen Kristallen wächst. Zunächst entstehen Oligomere, die bei einem Polymerisationsgrad von etwa 10 - 15 ¹⁾ im Reaktionsmedium unlöslich werden. Nach Bildung von Kristallkeimen findet an diesen das weitere Wachstum statt. Hierbei wächst der Kristall in lateraler Richtung durch Addition von Monomeren an wachstumsfähige Kettenenden und das Dickenwachstum erfolgt durch Insertionsreaktionen an den Kettenschlaufen wie in Gl. 1.8 beschrieben. Auf diese Weise erreicht der Kristall laterale Abmessungen wie bei der Lösungskristallisation, die Dicke kann aber 500 nm und mehr erreichen ²⁶⁾. Auch viele Copolymere haben die Fähigkeit zu kristallisieren. Ihre Eigenschaften werden insbesondere von der Verteilung der Comonomerbausteine zwischen der kristallinen und der amorphen Phase bestimmt. Zur Beschreibung dieser Systeme wurden zwei unterschiedliche Modelle vorgeschlagen. Einige Autoren haben das Verhalten von Copolymeren diskutiert ^{27, 28, 29)}, bei denen eines der beiden Comonomeren nicht kristallisationsfähig und deshalb in der amorphen Phase ist.

Kristallisiert ein Copolymeres unter Ausschluß der Cobau- steine, so genügt es, die Eigenschaften des kristallisations- fähigen Homopolymeren und der amorphen Mischphase zu kennen. In der Regel wird jedoch ein gewisser Anteil der Cobau- steine als Defekte in die kristallinen Domänen teilkri- stalliner Copolymerer eingebaut. Dadurch ist die Diskussion des Zusammenhangs von chemischer Zusammensetzung des ge- gebenen Copolymeren und seinen physikalischen Eigenschaften im teilkristallinen Zustand erschwert, da die Eigenschaften der kristallinen Mischphase nicht bekannt sind und auch durch Extrapolation nicht zu bestimmen sind.

1.4 Problemstellung

Die Polymerisation von Trioxan unter dem Einfluß kationischer Initiatoren ist ein Musterbeispiel für eine sogenannte simultane Polymerisation und Kristallisation. Es darf angenommen werden, daß jeder chemische Reaktionsschritt gleichzeitig als Wachstumsschritt des Kristalls zu verstehen ist. Es fragt sich daher, wie die Kinetik des Kristallwachstums, die bestimmten inherenten Bedingungen unterliegt, wie z.B. Keimbildungsphänomene, Wachstum über spezielle Defektstrukturen, Ausbildung von Gleichgewichtsflächen u.s.w., mit der Kinetik des Kettenwachstums verknüpft ist.

Die Kinetik einer simultanen Polymerisation und Kristallisation wurde bisher noch nicht untersucht, zumindest nicht in Bezug auf die Kinetik des Kristallwachstums. Daher erschien es notwendig, Reaktionsbedingungen zu erarbeiten, die eine elektronenmikroskopische Beobachtung des Wachstums der Kristalle erlaubt. Aufgrund von Vorarbeiten über das Wachstum von POM-Kristallen bei der Polymerisation von TOX mit $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ in Nitrobenzol ²⁶⁾ erschien es interessant, andere Katalysatoren und Reaktionsmedien einzusetzen. Da wasserfreie Perchlorsäure bei sehr kleiner Konzentration bereits ein effektiver Katalysator ist, sollten hiermit umfangreichere Versuche unternommen werden.

Als Ziel wird angestrebt, die grundlegenden Parameter des Kristallwachstums, nämlich Art der Keimbildung, Zahl der Keime, Natur der Wachstumsflächen und der zugehörigen Defekte u.s.w., zu isolieren und zu versuchen, die in der Einleitung diskutierten Mechanismen auf diese Phänomene abzubilden. Ferner war es interessant zu prüfen, ob gestrecktkettige Kristalle des Copolymeren mit 1,3-Dioxepan durch simultane Polymerisation und Kristallisation zu erhalten sind. Da bereits Vorarbeiten mit anderen cyclischen Formalen vorlagen ^{30, 31)}, war die Synthese dieser Copolymeren zur Erforschung des weiteren Zusammenhangs zwischen der molekularen Struktur des Cobausteins und dem Defekt, welchen er bei Einbau in das

POM-Gitter erzeugt, von großem Interesse. Die Defektstruktur sollte mit Hilfe von Wärmeflußkalorimetrie und Dichtegradient untersucht werden.

2. HOMOPOLYMERISATION VON TRIOXAN (TOX) MIT WASSERFREIER PERCHLOR- SÄURE ALS KATALYSATOR IN METHY- LENCHLORID BEI 25°C

2.1 Polymerisationsbedingungen

Die Polymerisation wurde in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) als Lösungsmittel und bei 25°C untersucht.

Die Polymerisation verläuft heterogen, d.h. das entstehende Polyoxymethylen ist unlöslich in der Polymerisationslösung und ist damit ein typisches Beispiel für gleichzeitige Polymerisation und Kristallisation^{32,33)} oder Kristallisation nach bereits erfolgter Polymerisation²¹⁾. Auf diese Weise erhaltene Proben sollten völlig kristallin sein und als gestrecktkettige Kristalle vorliegen^{26,34)}.

Da elektronenmikroskopische Beobachtungen an den Polymeren bei unseren Untersuchungen eine große Rolle spielten, wurden die Polymerisationsbedingungen im Hinblick auf gut auswertbare EM - Aufnahmen optimiert. Hierzu wurde die Katalysatorkonzentration variiert, um langsamere Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeiten und damit einen optimalen Kristallisationsvorgang zu bekommen. In Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse der Polymerisationsversuche bei der Probe T-11 (Initiatorkonzentration $[\text{HClO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$), T-12 und T-13 ($[\text{HClO}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$) zusammengefaßt.

Bei diesen Initiatorkonzentrationen verlief die Polymerisation zu schnell und schon in den ersten Minuten nach Zugabe des Initiators wurde eine hohe Ausbeute erreicht. Außerdem bildeten die Kristalle Agglomerate; daher war ihre Morphologie elektronenmikroskopisch nicht zu erkennen. Nur bei sehr geringen Umsätzen ($< 1 \%$) bekam man elektronenmikroskopisch gut beobachtbare Kristalle (s. Abschnitt 2.6). Alle folgenden Polymerisationen wurden daher bei einer Katalysatorkonzentration

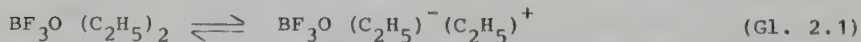
von 5×10^{-5} Mol/l (Tabelle 2.2) durchgeführt, um eine geeignete Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeit zu bekommen.

Das Monomere (TOX) wurde in einer Konzentration von 2.5 Mol/l eingesetzt, um eine gute Löslichkeit in Methylenchlorid und eine geeignete Polymerisationsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Als Lösungsmittel wurde vorerst Methylenchlorid gewählt, das sich als gutes Lösungsmittel für Trioxan erwiesen hatte.

Als Initiatoren für die kationische Homopolymerisation des Trioxans bieten sich vor allem Protonensäuren an und von diesen besonders die Perchlorsäure ^{35,36)}. Das Perchlorat-Anion ist bekanntlich äußerst schwach basisch und hat deshalb eine sehr geringe Tendenz mit dem wachsenden POM-Kation zu reagieren. Perchlorsäure als Initiator sollte also große kinetische Kettenlängen und damit auch hohe Molekulargewichte ergeben. Versuche zeigten jedoch, daß wasserfreie Perchlorsäure in organischen Lösungsmitteln kaum löslich und wenig beständig ist ³⁷⁾. Deswegen ist die Perchlorsäurelösung in Methylenchlorid nur bei Aufbewahrung bei -20°C einige Tage haltbar.

Ein weiterer Vorteil von Perchlorsäure als Initiator besteht darin, daß für eine Protonensäure kein Cokatalysator notwendig ist, im Gegensatz zu Bortrifluorid-Ätherat, das Wasser ³⁸⁾ als Cokatalysator besonders in unpolaren Lösungsmitteln ³⁹⁾ braucht, um die kationische Polymerisation von Trioxan starten zu können.

In einem polaren Lösungsmittel dissoziiert Bortrifluorid-Ätherat nach Gl. 2.1 und das Äthylkation



kann dann die Polymerisation von Trioxan einleiten ⁴⁰⁾. Demgegenüber kann der Initiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in einem unpolaren Lösungsmittel nicht nach Gl. 2.1 dissoziieren; Wasser ist hier als Cokatalysator notwendig, wie aus Gl. 2.2 ersichtlich, und

es entsteht ein Kation mit der Fähigkeit, die Polymerisation zu initiieren.

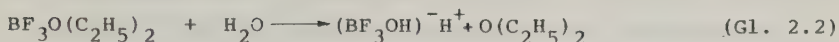


Tabelle 2.1

Homopolymerisation von TOX mit wasserfreier Perchlorsäure (HClO_4) als Initiator in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) bei 25°C .
 $[\text{TOX}] = 2,5 \text{ Mol/l}$

Probe	$[\text{HClO}_4]$ (Mol/l)	Polym.-Zeit (St.)	Umsatz (%)	M_v^+
T-11	5×10^{-4}	65.5	24.2	7400
T-12	$2,5 \times 10^{-4}$	5.0	17.5	5800
T-13	$2,5 \times 10^{-4}$	5.0	18.1	6500

$^+ M_v$ bestimmt bei 25°C in Hexafluoracetonesesquihydrat, das mit 1 Vol % Triäthylamin neutralisiert worden war.

2.2 Zeit-Umsatz-Kurve

Nachdem Trioxan und CH_2Cl_2 getrocknet worden waren, wurde eine Lösung des Monomeren (TOX in Methylenchlorid: 2.5 Mol/l) hergestellt, und jeweils 25 ml dieser Lösung mit 0.162 ml einer Lösung von wasserfreier Perchlorsäure (HClO_4 in Methylen-

chlorid: 5×10^{-5} Mol/l) polymerisiert. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Nach Zugabe der Katalysatorlösung erfolgte die Polymerisation nicht sofort, sondern die erste Trübung setzte erst nach 6 min ein.

Die Zeit-Umsatz-Kurve (Abb. 2.1) zeigt ganz am Anfang der Polymerisation eine Induktionsperiode, typisch für die kationische Homopolymerisation von Trioxan. Kern und Jaacks⁴¹⁾ zeigten, daß sich während dieser Zeit monomerer Formaldehyd bis zur Erreichung einer Gleichgewichtskonzentration bildet. Erst wenn der Formaldehyd eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration erreicht hat, beginnt die eigentliche Polymerisation. Verschiedentlich wurde festgestellt, daß während einer Polymerisation nicht nur Monomermoleküle an die wachsenden Kettenenden angelagert, sondern in geringerer Anzahl

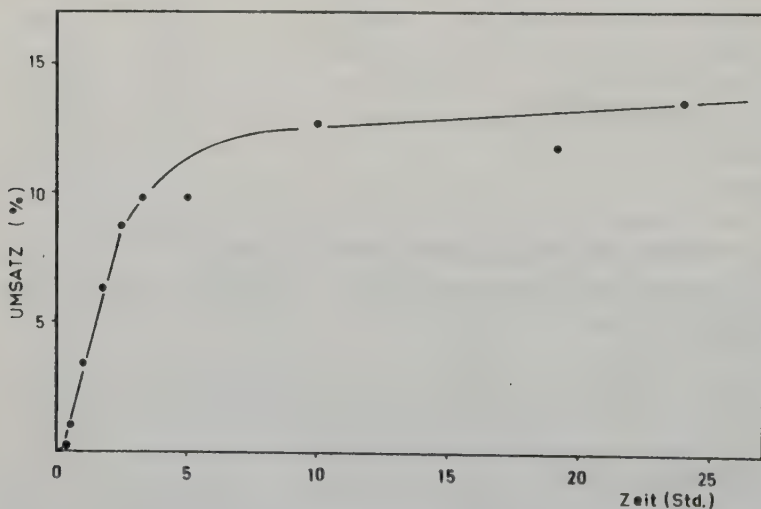
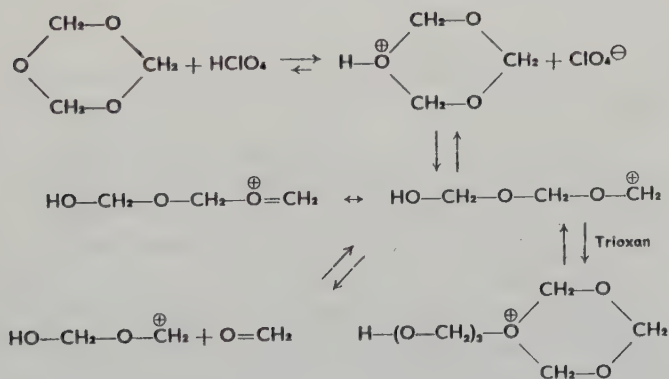


Abb. 2.1. Umsatz (%) in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bei der Homopolymerisation von TOX. Polymerisiert mit wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator in CH_2Cl_2 bei 25°C . $[\text{TOX}] = 2.5 \text{ Mol/l}$; $[\text{HClO}_4] = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$.

auch wieder abgespalten werden können. So werden auch die aus Trioxan und wasserfreier Perchlorsäure gebildeten Oligoxymethylen-Kationen zunächst rasch zu monomeren Formaldehyd abgebaut. Polyoxymethylen-Kationen sind in einem Medium, welches keinen monomeren Formaldehyd enthält, unbeständig. Das Wachstum der Polymerketten, bei der Trioxan - Polymerisation ist erst dann möglich, wenn monomeres Formaldehyd und Polyoxymethylen-Kationen miteinander im kinetischen Gleichgewicht stehen ⁴²⁾. Fügt man deshalb zu einer Trioxanlösung eine der Gleichgewichtskonzentration äquivalente Menge an freiem Formaldehyd zu, so wird die Polymerisation des Trioxans durch Zugabe kationischer Initiatoren ohne Induktionsperiode initiiert ^{39,42)}. Formaldehyd entsteht durch Abspaltung aus den wachsenden Kettenenden gemäß (Gl. 2.3).



(Gl. 2.3)

Auch andere Autoren fanden, daß Formaldehyd eine wichtige Rolle in der Induktionsperiode der kationischen Homopolymerisation von TOX spielt ^{43,44)}.

Zu den chemischen Vorgängen, die sich während der Induktionsperiode abspielen, gehören auch die Bildung von Oligomeren

(z.B. Tetroxan) ^{39,45)}, die mit dem Monomeren und Formaldehyd im Gleichgewicht stehen.

Nach der Induktionsperiode nimmt der Umsatz mit der Zunahme der Polymerisationszeit zu, bis ein Plateau bei 14 - 15 % Umsatz (9 Stunden Polymerisationszeit) erreicht wird. Nach 3 Tagen beträgt die Ausbeute 14,7 % und nach einem Monat 20 %. Das erwartete Ceiling-Gleichgewicht der Polymerisation, das bei der gegebenen Temperatur und Ausgangskonzentration an Monomeren bei ca. 85 % liegen sollte, wird also nicht erreicht. Bei Verwendung des polaren Lösungsmittels Nitrobenzol wird unter sonst gleichen Bedingungen das Ceiling-Gleichgewicht erreicht. Die Ursachen für dieses Verhalten werden an späterer Stelle zu diskutieren sein.

2.3 Morphologie der Kristalle

2.3.1 Allgemeine Phänomene

Bei der ersten Trübung bilden sich kleine sechseckige Kristalle, die einen Durchmesser von ca. $0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ und eine Dicke von ca. $5 - 10 \text{ nm}$ aufweisen. Mit der Zunahme der Polymerisationszeit und dem Umsatz beginnen die Kristalle nach einem Spiralmechanismus aus dieser hexagonalen Grundlamelle herauszuwachsen.

Typische Beispiele für solche Kristalle sind in Abb. 2.2 bis 2.7 gezeigt. Bei oberflächlicher Betrachtung ähneln sie denen, die auch bei der Lösungskristallisation von POM aus z.B. Nitrobenzol erhalten werden. Die Achsen der im Kristall heliziert vorliegenden POM-Ketten stehen senkrecht zu der hexagonalen Grundfläche, wie sich aus der Symmetrie der Kristalle und aus Elektronenbeugungsuntersuchungen ergibt ⁴⁶⁾. Die Oberfläche der Kristalle besteht zu Beginn der Reaktion aus den regelmäßigen Stufen einer Wachstumsspirale, die sich vom Zentrum der Kristalle her ausbreitet. Bei längeren Polymerisationszeiten bilden sich im Innern (vgl. Abb. 2.7) unregelmäßige Aufwachsungen; gelegentlich treten auch Wachstumszwillinge (vgl. Abb. 2.5) auf, deren Wachstumsspiralen aber die gleiche Regelmäßigkeit wie die einfachen Kristalle aufweisen.

Bei Polymerisationszeiten, die über 24 Stdn hinausgehen, gelingt es nicht mehr, einzelne Kristalle zu identifizieren, da sich Agglomerate aus vielen Kristallen mit zahlreichen Verwachsungen gebildet haben, die elektronenmikroskopisch nicht mehr zu analysieren sind.

Es ist wichtig, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die beobachteten Kristallkeime nicht durch kationische Polymerisation von kristallin vorliegendem Trioxan entstanden sein können. Bei der strahleninduzierten Polymerisation von festem, kristallinem Trioxan wird nämlich ebenfalls die Bildung von POM-Kristallen beobachtet ^{47,48)}. Unter den von uns gewählten

Versuchsbedingungen konnte sich jedoch in keinem Fall kristallines Trioxan bilden.

Die hier berichteten Ergebnisse schließen vielmehr an die bereits in der Literatur beschriebenen Kristallwachstumsphänomene bei der Polymerisation von Trioxan mit BF_3 -Etherat an 26).

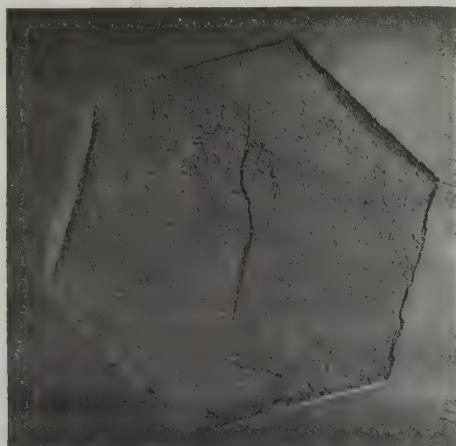


Abb. 2.2.

Homopolymer T - 4

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm. : CH_2Cl_2

Temp. : 25 °C

Poly.-Zeit: 30 min

1 μm

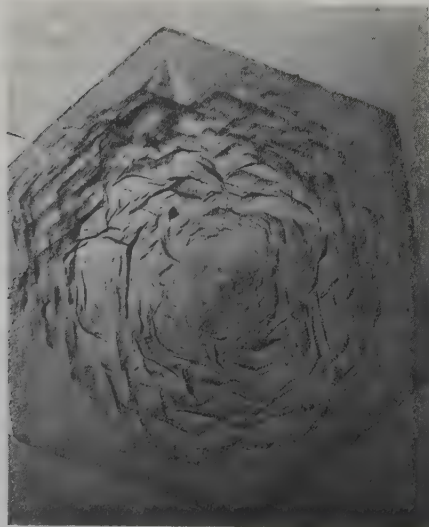


Abb. 2.3.

Homopolymer T - 5

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm. : CH_2Cl_2

Poly.-Zeit: 60 min

Temp. : 25 °C

2 μm



Abb. 2.4.

Homopolymer T - 5

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 25 °C

Poly.-Zeit: 60 min

—
1 μm



Abb. 2.5.

Homopolymer T - 5

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 25 °C

Poly.-Zeit: 60 min

—
2 μm

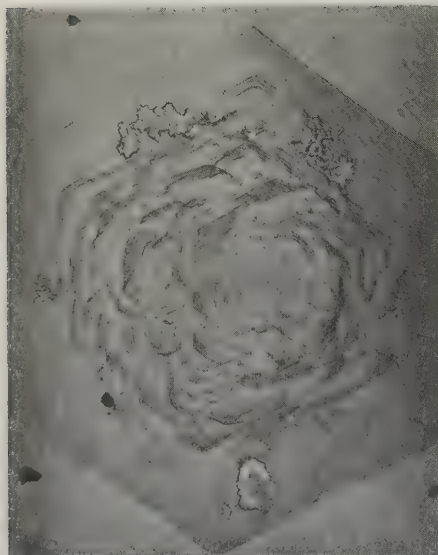


Abb. 2.6.

Homopolymer T - 14

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 25 °C

Poly.-Zeit: 5 Std.

2 μm

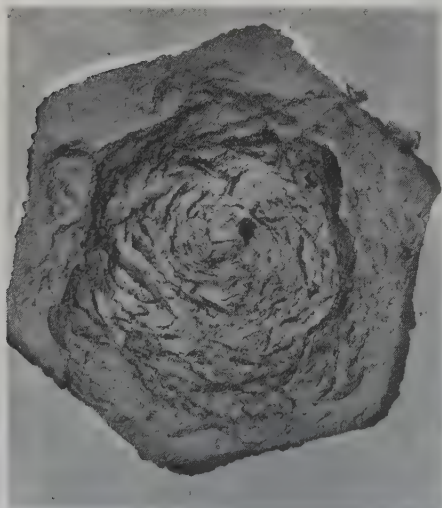


Abb. 2.7.

Homopolymer T - 17

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 25 °C

Poly.-Zeit: 24⁰⁰ Std.

2 μm

Tabelle 2.2

Homopolymerisation von Trioxan [TOX] mit wasserfreier Perchlorsäure $[\text{HClO}_4]$ als Initiator in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) bei 25°C . $[\text{TOX}] = 2.5 \text{ Mol/l}$; $[\text{HClO}_4] = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

Probe	Poly.-Zeit	Umsatz (%)	Durchmesser (μm)	Dichte (g cm^{-3})	M_v^{**}	T_m ($^\circ\text{C}$)	α_m^{***} (%)
T-1	10 min	-	1.95	-	-	-	-
T-2	15 min	0.1	2.97	-	-	169.3	-
T-3	20 min	0.2	6.25	-	-	182.0 (162.1) ⁺	-
T-4	30 min	1.1	6.48	1.440	-	181.4 (174.7) ⁺	74.5
T-5	60 min	3.5	12.73	-	-	180.0 (174.4) ⁺	-
T-9	105 min	6.3	14.69	1.4433	3600	180.8	74.1
T-6	150 min	8.8	14.45	1.4359	10000	182.4	70.1

*) M_v bestimmt bei 25°C in Hexafluoracetonesquihydrat

***) α_m (%) Massenkristallinität

+) Die Probe zeigte zwei Schmelzpeaks; der kleinere Anteil zeigte den in () angegebenen Schmelzpunkt

Tabelle 2.2 (Fortsetzung)

Probe	Poly.-Zeit	Umsatz (%)	Durchmesser (μm)	Dichte (g cm^{-3})	$M_v^{(2)}$	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$\alpha_m^{(3)}$ (%)
T-10	200 min	9.9	16.48	-	4500	180.2	-
T-7	300 min	7.4	18.98	1.4402	8600	182.2	72.2
T-14	300 min	9.8	15.08	-	5400	179.0	-
T-15	10 Std.	12.4	16.41	1.4449	5500	180.4	75.1
T-8	16 ³⁰ Std.	-	19.38	-	5500	177.0	-
T-16	19 ¹¹ Std.	11.7	19.53	1.4348	9500	177.6	69.4
T-17	24 ⁰⁰ Std.	13.5	15.79	-	8300	182.0	-
T-18	70 ⁴⁰ Std.	14.7	16.56	1.4507	14200	183.6	78.3
T-19	14 Tage	15.7	18.98	1.4489	10700	182.4	77.2
T-20	29 Tage	20.5	-	-	15600	184.2	-
T-21	45 Tage	-	-	-	10400	182.8	-

2.3.2 Geometrische Modelle der Kristalle

2.3.2.1 Bestimmung der Dicke der Kristalle

Die Dicke (h_c) der Kristalle und die Höhe der Spiralstufe (h_s) wurde geometrisch durch den Vergleich der Schattenlängen der Kristalle mit der Schattenlänge von Latex-Eichkugeln bestimmt (s. Abb. 2.11).

Diese Bestimmungen wurden für die Probe T-4 (30 min Polymerisationszeit) durchgeführt. Aus den Abbildungen 2.8 und 2.9 kann man deutlich die Schattenlänge der Kristalle und die der Kugeln sehen. Die kurze Schattenlänge des Kristalls in Abb. 2.8 läßt erkennen, daß der bypyramidale Kristall so zu der Bedampfungsrichtung liegt, wie in Abb. 2.10 schematisch dargestellt ist. Der lange Schatten, den der Kristall in der Abb. 2.9 zeigt, rührt daher, daß dieser Kristall hier in einer Lage der Bedampfungsrichtung liegt, wie in Abb. 2.10 dargestellt ist.

Die Schattenlänge der Kugeln, die auf den Kristallen liegen, sind auf der zur Bedampfungsquelle hingewendeten Seite kleiner als auf der von der Bedampfungsquelle abgewendeten Seite, was die Vorstellung von der bypyramidalen Geometrie der Kristalle bestätigt.

Die gerechneten Werte der geometrischen Kenngrößen der Kristalle sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt.

Tabelle 2.3

Geometrische Kenngrößen (s. Abb. 2.11), wie sie sich aus der Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergeben.

Kristall	b_c (nm)	h_c (nm)	α	h_s (nm)	x_s (nm)	a_c (μm)	$\bar{I}$ (μm)
Abb. 2.8	59.6	260	3°	6-10	105	3.24	6.7
Abb. 2.9	-	290	5°	6-10	110	3.38	6.5

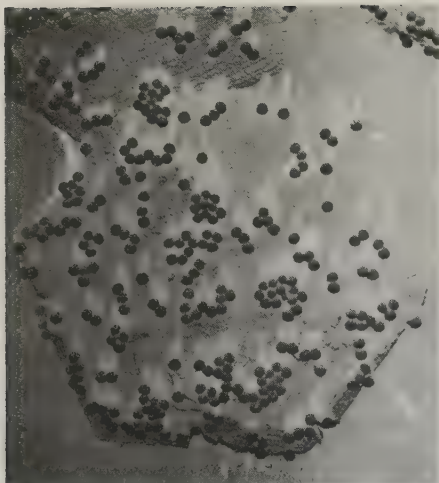


Abb. 2.8.

EM - Aufnahme des Homopolymeren T - 4

Poly.-Zeit: 30 min

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

in CH_2Cl_2 bei 25 °C

1,5 μm

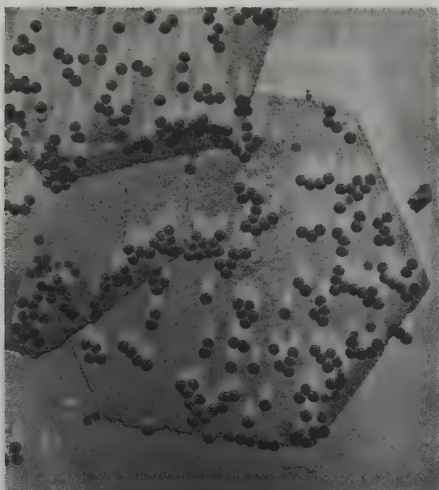


Abb. 2.9.

EM - Aufnahme des Homopolymeren T - 4

Poly.-Zeit: 30 min

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

in CH_2Cl_2 bei 25 °C

1,5 μm

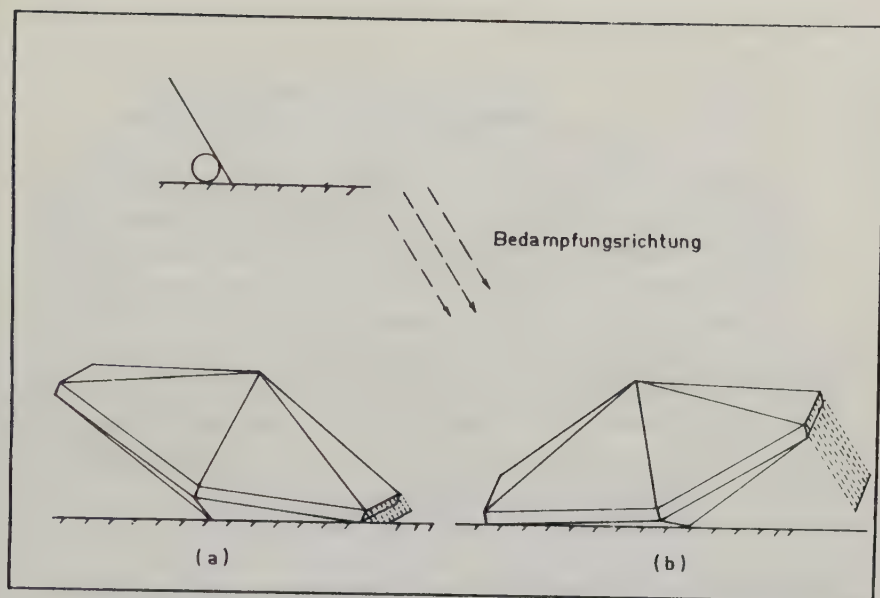


Abb. 2.10 Zwei mögliche Lagen der Kristalle zur Bedampfungsrichtung und die damit verbundenen Schattenlängen.

Die Abb. 2.11 zeigt das geometrische Modell eines Kristalls für den idealen Fall der hexagonalen Bipyramide. Die Abb. 2.24 (s. Abs. 2.6) zeigt, daß das geometrische Modell richtig gewählt wurde. In Abb. 2.24 liegt ein abgebrochenes Kristallstück vor, bei dem man sehr deutlich den Querschnitt des ursprünglichen Kristalls erkennen kann. Man sieht, daß der Kristall in der Mitte dicker als am Rande ist. Auch die Abb. 2.33 und 2.35 (s. Abschnitt 2.7.1, Homopolymerisation von TOX bei 0°C) lassen unmittelbar die bipyramidale Form erkennen.

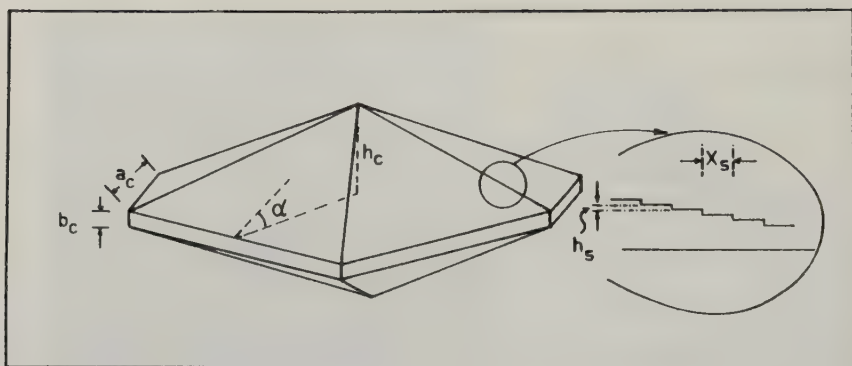


Abb. 2.11 Geometrische Modelle der Kristalle nach Auswertung der E M - Aufnahmen.

2.4 Innere Struktur der Kristalle

2.4.1 Bestimmung des Molekulargewichts durch Viskositätsmessungen in Hexafluoraceton-Sesquihydrat (HFAS)

Die Molekulargewichte der Polymeren (POM) wurden nach der von L. Höhr et al.⁴⁹⁾ für Polyoxymethylen ausgearbeiteten Methode bestimmt. Die Viskositätswerte in Hexafluoraceton-Sesquihydrat ($\text{CF}_3\text{-CO-CF}_3 \times 1,5 \text{ H}_2\text{O}$) wurden in Gegenwart von 1 Vol.-% Triäthylamin gemessen und ihre $\eta_{\text{sp/c}}$ - Werte bei 25°C bestimmt⁵⁰⁾. Die mittels der experimentell bestimmten Huggins-Konstante $K_H = 0.31$ für POM errechneten Grenzviskositätswerte (Staudinger Index $[\eta]$) gehorchen der Gleichung 2.4

$$[\eta]^{25} = 4.60 \times 10^{-2} \cdot M_V^{0.74} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Wir benutzen diese Beziehung zur Bestimmung der Molekulargewichte zusammen mit:

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{t_1 - t_0}{t_0 \cdot c} = [\eta] (1 + K_H [\eta] c) \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Hierbei sind t_1 und t_0 die Durchlaufzeiten der Lösung bzw. des Lösungsmittels; c ist die Polymerkonzentration gemessen in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, die ca. $5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ betrug. η_{sp} ist die spezifische Viskosität, $\eta_{\text{sp/c}}$ die reduzierte Viskosität. Wegen der Instabilität von POM in Hexafluoraceton-Sesquihydrat ist die Viskositätsmessung nicht endgruppenstabilisierter Polyoxymethylene in diesem Lösungsmittel ungenau. Da man eine Viskositätsabnahme über einige Zeit beobachtet, muß man auf den Viskositätswert zur Zeit des AuflöSENS extrapolieren. Deswegen wurden die längsten Durchlaufzeiten der Homopolymeren - Lösungen zur Berechnung der spezifischen Viskosität (η_{sp}) verwendet. Dabei kann man sicher sein, daß die so bestimmten Molekulargewichte denen des nicht abgebauten Polymeren am

nächsten liegen. Die so erhaltenen Viskositätsmittel der Molekulargewichte der entstandenen Polymeren lagen zwischen 5 000 und 15 000 (Tabelle 2.2). Lange Polymerisationszeiten bzw. die höchsten Umsätze ergaben die höchsten Molekulargewichte.

2.4.2 Bruchflächenuntersuchungen

Die durch simultane Polymerisation und Kristallisation (oder Kristallisation nach bereits erfolgter Polymerisation) hergestellten Proben sollten vollkristallin sein ^{26,34}). Um zu zeigen, daß solche gestrecktkettigen Kristalle vorliegen, in denen die Ketten nicht oder erst nach einigen 100 Nanometern zurückfalten, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächenabdrücken der Polymerproben gemacht. Die Bruchfläche zeigt dabei meist die Seitenansicht der Kristalle (wenn der Kristallit in Kettenrichtung gebrochen ist). An manchen Stellen ist auch eine Aufsicht möglich. An den Bruchflächenaufnahmen erkennt man, daß diese im Vergleich zu lamellaren Einkristallen sehr dick sind, wobei die Dicken zwischen 80 nm und 650 nm variieren können (s. Abb. 2.12 bis 2.16). Es ist möglich, aus den Molekulargewichten die Moleküllängen zu errechnen. Polyoxymethylen kristallisiert in einer 9/5 Helix, wobei in einer hexagonalen Einheitszelle mit den Zelldimensionen $a = 4.46 \text{ \AA}$ und $c = 17.3 \text{ \AA}$ neun Monomereinheiten ($\text{CH}_2\text{O}-$) mit 5 Umdrehungen auf eine Identitätsperiode entfallen ^{51,52,53,54}).

Die Kettenlängen, die aus den Molekulargewichtswerten (s. Tabelle 2.2) berechnet werden können, entsprechen aber nicht den dicken Kristalliten der Bruchflächenaufnahmen, sondern die Bruchflächen haben ein Mehrfaches an Ausdehnung in Kettenrichtung, als es dem Mittelwert entspricht, der sich aus den Viskositätsmessungen ergibt. Man kann daraus schließen, daß zahlreiche Kettenenden im Kristallinneren als Defekte eingeschlossen sein müssen. Die Bruchflächen-Untersuchungen

wurden für die Probe T-6 (2^{30} Std Polymerisationszeit), T-14 (5^{00} Std Polymerisationszeit) und T-17 (24 Std Polymerisationszeit) durchgeführt. Dabei wurden keine Änderungen der Bruchflächenmorphologie beobachtet. Die kreisförmige Bruchfläche der Probe (Abb. 2.14 und 2.16) ist trotz ihres ähnlichen Aussehens nicht die Bruchfläche eines Sphärolithen da unsere Kristalle durch eine Lösungspolymerisation erhalten wurden. Sphärolithe von gestrecktkettigen POM können nur durch Polymerisation aus der Schmelze erhalten werden ⁵⁵⁾. Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung überprüften wir, daß die Kristalle gestrecktkettig sind: Reflexe, typisch für lamellare Kristalle mit gefalteten Ketten, fehlten. Die Untersuchung wurde für die Probe T-14 (5^{00} Std Polymerisationszeit) bei einer Belichtungszeit von 20 min und 80 min durchgeführt.



—
0,5µm

Abb. 2.12. Bruchflächenaufnahme des Homopolymeren T-6 (vgl. Tab. 2.2).



Abb. 2.13. Bruchflächenaufnahme des Homopolymeren
T-6 (vgl. Tab. 2.2).

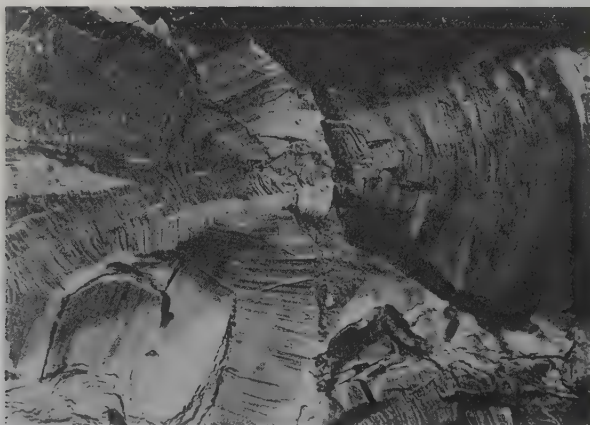


Abb. 2.14. Bruchflächenaufnahme des Homopolymeren
T-6 (vgl. Tab. 2.2).

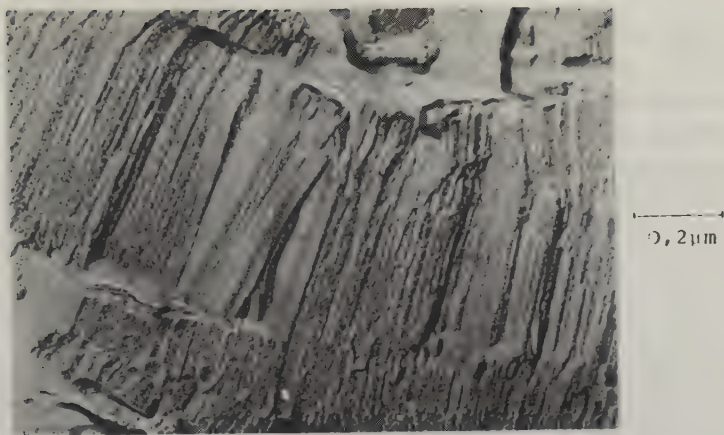


Abb. 2.15. Bruchflächenaufnahme des Homopolymeren
T-14 (vgl. Tab. 2.2).



Abb. 2.16. Bruchflächenaufnahme des Homopolymeren
T-17 (vgl. Tab. 2.2).

2.4.3 Dichtemessungen

Durch Dichtemessungen kann die Perfektion eines Kristalls als integraler Wert charakterisiert werden oder- bei Vorliegen amorpher Bereiche, wie dies bei teilkristallinen Polymeren der Fall ist- der Kristallisationsgrad bestimmt werden. Der auf die Masse normierte Kristallisationsgrad α_m ergibt sich bei Kenntnis der Dichte des Kristallinen ρ_c und des Amorphen ρ_a aus der gemessenen makroskopischen Dichte der Probe zu:

$$\alpha_m = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \quad (\%) \quad (Gl. 2.6)$$

Im vorliegenden Fall wurden die folgenden Literaturwerte eingesetzt:

$$\rho_c = 1,490 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad ^{53)} \quad \text{und} \quad \rho_a = 1,324 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad ^{56)}$$

Die Dichtemessungen wurden in einem Dichtegradientenrohr bei 25°C durchgeführt. Als Flüssigkeitskomponenten wurden Tetrachlorkohlenstoff und n-Heptan verwendet, die weder Lösungsmittel noch Quellungsmittel für die untersuchten Polymeren darstellen. Der Gradient erstreckte sich von ca. 1.42 bis 1.47 g · cm⁻³, so daß die Messgenauigkeit mindestens ± 0,001 g · cm⁻³ betrug. Die Eichung erfolgte mit Glaskugeln bekannter Dichte.

Um homogene Proben zu erhalten, wurden die Kristallpulver in einer I.R.-Presse bei einer Belastung von 250 Kg·cm⁻² unter Vakuum gepreßt, wobei aus nicht zu hohen Kristallmengen durchsichtige Proben entstanden. Aus der Tabelle 2.2 ist ersichtlich, daß fast keine Änderung der Dichte der Polymeren mit zunehmender Polymerisationszeit erfolgt. Andere Autoren fanden Dichten zwischen 1,494 bis 1,50 g·cm⁻³ bei der Polymerisation von TOX in Cyclohexan ²⁵⁾. Diese Autoren haben die Flotations- und Volumen Ausschluß-Methode

sowie Röntgenstreuung verwendet, um die Dichte zu bestimmen. Die Abweichung zwischen unseren Dichtewerten für die Homopolymeren und den Ergebnissen anderer Autoren ist vermutlich durch die durch die Endgruppen erzeugten Fehlstellen und Löcher im Kristall zu erklären, die zur Dichteerniedrigung führen.

2.4.4 Schmelzverhalten

2.4.4.1 Vorbemerkungen

In der Schmelztheorie von P.J. Flory ^{57,58)} wird vorausgesetzt, daß das Schmelzen über stabile thermodynamische Gleichgewichtszustände verläuft. Viele experimentelle Befunde z.B. die starke Abhängigkeit des Schmelzprozesses von der thermischen Vorgeschichte der Probe, zeigen, daß hochpolymere Festkörper meist nicht in thermodynamischen Gleichgewichtszuständen vorliegen und in endlichen Zeiten nicht in solche Zustände überführt werden können. Ein stabiler Gleichgewichtszustand eines polymolekularen Produktes liegt vor, wenn das Polymere vollständig kristallisiert. Dabei bilden alle Moleküle des gleichen Polymerisationsgrades einen gestrecktkettigen Einkristall, bei dem die Dicke des Kristalls in Kettenrichtung in derselben Größenordnung wie die Länge der Moleküle liegt. Faltkristalle dagegen werden als metastabile Gleichgewichtsform aufgefaßt. Von besonderem Interesse für das Verhältnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Struktur und Schmelzverhalten sind die Untersuchungen an gestrecktkettigen Kristallen ⁵⁹⁾.

Gestrecktkettige Kristalle wurden z.B. von Wunderlich beschrieben ⁶⁰⁾, der bei der Kristallisation unter hohen Drucken gestrecktkettiges Polyäthylen erhielt. Auch durch Polymerisation von Monomereinkristallen im festen Zustand

nach Art einer topochemischen Reaktion, wie sie von Wegner ^{20,61)} beschrieben wurde, erhält man gestreckt-kettige Systeme.

Die Messungen der physikalischen Eigenschaften gestreckt-kettiger Kristalle sind, von besonderer Bedeutung, da diese Proben nahezu vollständig kristallisiert sind und infolgedessen zur experimentellen Bestimmung des Gleichgewichtsschmelzpunktes und der spezifischen Schmelzenthalpie der kristallinen Phase herangezogen werden können.

Zur Beobachtung des Schmelzverhaltens eignet sich besonders die Differential-Scanning - Calorimetrie (DSC) ⁶²⁾. In der DSC-Zelle wird Probe und Referenz separat durch individuelle kontrollierte Elemente mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Allerdings mißt man hier nicht die Temperaturdifferenz während einer Zustandsänderung (wie bei der Differentialthermoanalyse (DTA)), sondern es wird durch ein Servo-System der Probe bzw. der Referenz so viel Energie zugeführt, daß beide auf gleicher Temperatur bleiben. Zu beachten ist allerdings, daß bei der Bestimmung des Schmelzpunktes Überhitzungserscheinungen auftreten können ³³⁾.

DSC-Messungen haben gezeigt, daß Polymere einen breiten Schmelzbereich besitzen. Dies liegt u.a. daran, daß kristalline Polymere aus Kristalliten unterschiedlicher Dicke bestehen. Da der Schmelzpunkt nach der Thomson-Gleichung (s. Abs. 5.1.9) von der Kristallitdicke abhängt, führt dies zu einem breiten Schmelzbereich.

Ferner hängt das Schmelzverhalten von der thermischen Vorbehandlung (Temperaturzeit, Temperaturschwindigkeit) und von den Meßbedingungen, vor allem von der Aufheizgeschwindigkeit bei DSC-Messungen ab.

Für viele Polymere erfolgt bei zu langsamem Aufheizen während des Schmelzens eine Rekristallisation. Die am Anfang vorhandenen relativ kleinen oder stark gestörten Kristalle schmelzen und wandeln sich zum Teil in größere Kristalle mit

höherem Schmelzpunkt um, so daß der Schmelzbereich verbreitert erscheint ⁶³⁾ oder zwei Maxima auftreten.

2.4.4.2 Schmelztemperatur

Die Schmelztemperatur der Homopolymeren wurde mit einem Differentialkalorimeter bei einer Aufheizrate von 20°/min gemessen. Versuche zeigten, daß diese Heizrate für POM optimal ist, da bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten Überhitzungseffekte auftreten, und bei kleinerer Heizrate thermischer Abbau erfolgt.

Zur Eichung der Temperaturskala verwendeten wir Indium, das bei 156,6° schmilzt. Die Temperatur kann mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ angegeben werden. Als Schmelzpunkt wurde das Maximum des Peaks definiert ^{19,33,64)}. Die Einwaagen der Proben wurden gering gewählt, um bei dem erfolgenden spontanen Abbau ^{+) eine Beschädigung des empfindlichen Meßkopfes des DSC-Gerätes zu vermeiden. Die Einwaagen lagen zwischen 0.02 und 0.10 mg. Die Schmelztemperaturen der Homopolymeren sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Sie sind charakteristisch für gestrecktkettige Kristalle aus Polyoxymethylen ³³⁾. Der Schmelzvorgang von gestrecktkettigen Kristallen erfolgt durch Umordnungen der Molekülketten. Dieser Vorgang schreitet vom Kettenende her allmählich zum Innern des Kristalls fort, ist aber oft langsamer als die Übertragung der Schmelzwärme im Kristall (bei der Untersuchung mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit). Daraus erfolgt, daß sich das Kristallinnere über den Gleichgewichtsschmelzpunkt erhitzen kann und damit eine zu hohe Schmelztemperatur angezeigt werden kann ^{19,64,65)}.}

Für die Probe T-19 (14 Tage Polymerisationszeit, s. Tabelle 2.4) wurde die Schmelztemperatur bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten bestimmt.

+) Dieser Abbau erfolgt erst, nachdem das Polymere geschmolzen ist.

Tabelle 2.4

Schmelztemperatur der Probe T-19, gemessen bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Aufheizrate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
182.4	20
180.4	10
180.0	5
179.9	2.5

In Abb. 2.17 ist die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Aufheizgeschwindigkeit dargestellt.

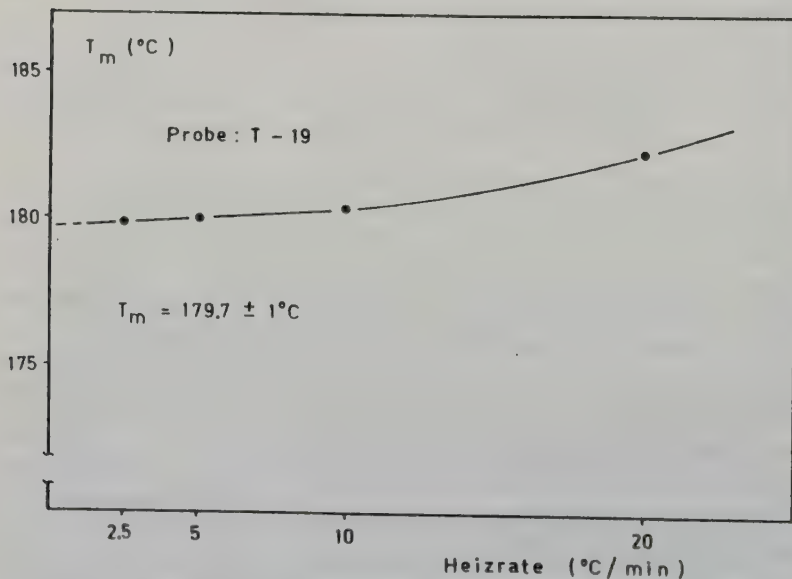


Abb. 2.17. Schmelztemperatur der Probe T-19 in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit.

Aus der Form dieser Abhängigkeit kann man schließen, daß die Probe Überhitzungseffekte zeigt, die für gestreckt-kettige Kristalle typisch sind. Gestrecktkettige Kristalle von Polyäthylen, Polytetrafluoräthylen und Polycaprolactam zeigen ähnliche Effekte.

Der auf die Aufheizrate 0 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) extrapolierte Temperaturwert gibt die Schmelztemperatur der Probe T-19 mit $179 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Die Gleichgewichtsschmelztemperatur für POM wurde an Proben, die mit Bortrifluoridätherat polymerisiert worden waren, zu $185 \pm 2^{\circ}\text{C}$ bestimmt ³¹⁾. Die Schmelzpunktsdepression kann auf das geringe Molekulargewicht der Proben zurückgeführt werden, da die Endgruppen einen großen entropischen Beitrag zur freien Energie des Polymeren liefern und Defekte in Gitter erzeugen.

2.5 Das Lateralwachstum der Polyoxymethylen-Kristalle

In dem untersuchten System wachsen die zunächst gebildeten hexagonalen Grundlamellen sowohl in die Dicke als auch in die Breite. Letzteres wird im folgenden als Lateralwachstum bezeichnet. Die Kinetik des Lateralwachstums wurde mit Hilfe der Lichtmikroskopie untersucht. Dafür mußten die lateralen Abmessungen von ca. 50 - 100 Kristallen aus Polymerisationsproben, die zu verschiedenen Zeiten abgebrochen worden waren, gemessen werden.

Im Lichtmikroskop erkennt man, daß besonders bei niedrigen Umsätzen (Abb. 2.18 und 2.19) sehr regelmäßig ausgebildete hexagonale Kristalle vorliegen. Bei langen Polymerisationszeiten (> 25 Std) entstehen Kristalle und Agglomerate mit unregelmäßigem Wachstum.

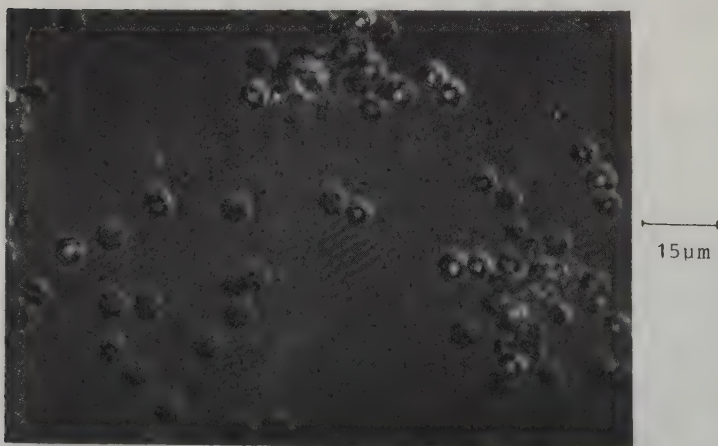


Abb. 2.18. Homopolymeres T-4, 2,5 Mol/l TOX; 5×10^{-5} Mol/l HClO_4 in Dichlormethan bei 25°C , 30 min Polymerisationszeit.

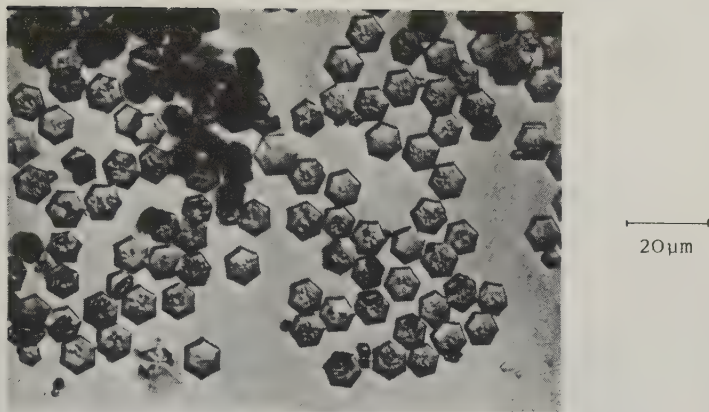


Abb. 2.19. Homopolymeres TO-3 (s. Abs. 2.7.1) 2,5 Mol/l TOX;
 5×10^{-5} Mol/l HClO_4 in Dichlormethan bei 0°C ,
30 min Polymerisationszeit.

Das Lateralwachstum findet an der (100) Ebene der Kristalle statt.

In Abb. 2.20 sind die Mittelwerte der lateralen Abmessungen der Kristalle in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit aufgetragen. Die Durchmesser ($\varnothing$) der Kristalle wurden von Ecke zu Ecke und bei 8-facher Vergrößerung der Negative der lichtmikroskopischen Bilder ausgemessen.

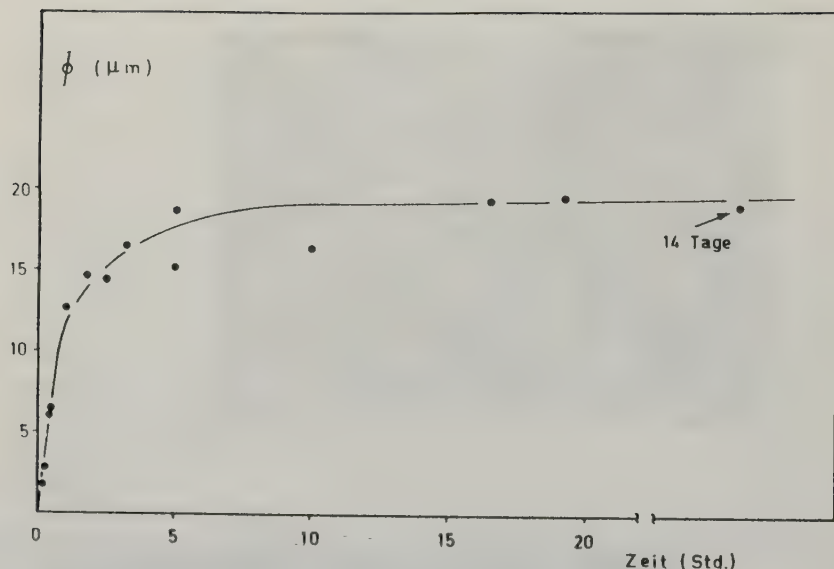


Abb. 2.20. Kristalldurchmesser in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.

Die Abb. 2.20 zeigt am Anfang der Kurve einen steilen Anstieg des Durchmessers mit der Polymerisationszeit. Nach 5 - 6 Stunden wird ein Plateau erreicht, d.h. die Durchmesser der Kristalle bleiben konstant, wenn die höchste Ausbeute der Polymerisation erreicht worden ist.

Um die Kinetik des Kristallwachstums besser verstehen zu können, wurden differentielle und integrale Verteilungskurven aufgestellt, indem die Zahl der Kristalle gegen die Kristalldurchmesser für jede Probe aufgetragen wurde (Abb. 2.21 und 2.22).

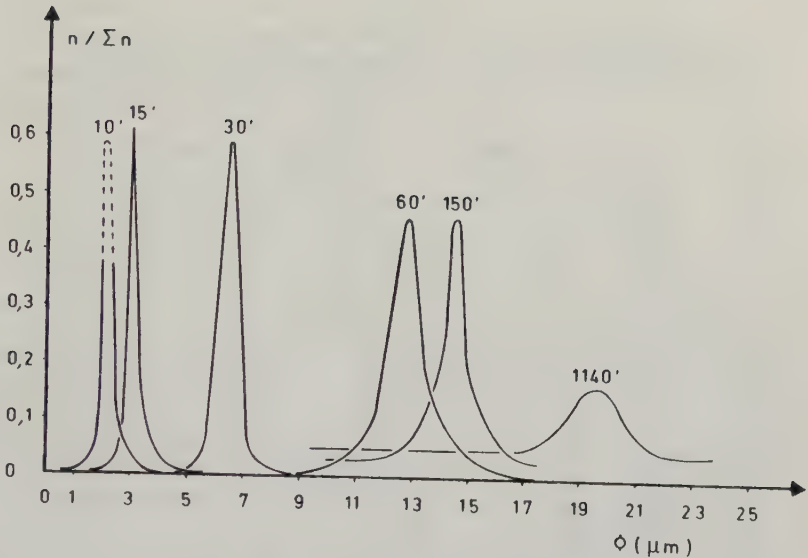


Abb. 2.21. Verteilungs-Kurven der Kristallgrößen bei verschiedenen Polymerisationszeiten.

Die Zahl der Kristalle wurde auf die gesamte Zahl der Kristalle für jede Probe normiert. Die Kurven zeigen für kurze Polymerisationszeiten enge Verteilungen der Kristalldurchmesser. Das bedeutet, daß alle Kristalle dieselbe Wahrscheinlichkeit zum Wachsen haben, und die Keimbildung nur während eines engbegrenzten Zeitraums erfolgte. Für größere Umsätze und längere Polymerisationszeiten wandern die Mittelwerte der Verteilungskurve in Richtung auf höhere Kristalldurchmesser, ohne daß die Verteilungskurve den ganzen Bereich kleinerer Kristalle abdeckt. Deswegen kann man schließen, daß die Zahl der Keime während der Reaktion konstant bleibt.

Für lange Polymerisationszeiten sind die Verteilungskurven breiter; dies dürfte eine Folge der unregelmäßigen Wachstums-

formen sein, die bei höheren Umsätzen verstärkt auftreten.

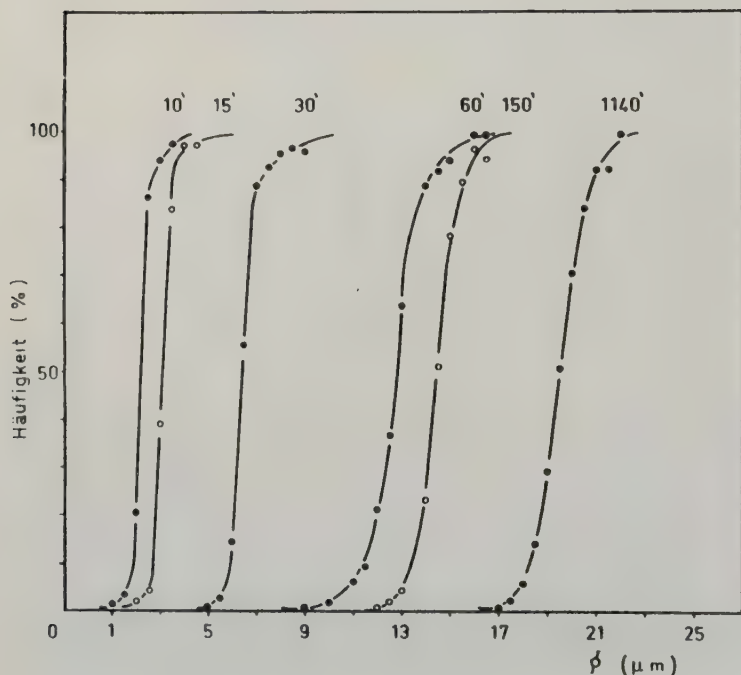


Abb. 2.22. Integralkurven der Durchmesser-Verteilung.

Die Tatsache, daß die Kristalle nicht mehr in der Lateral-richtung wachsen, wenn die höchste Ausbeute der Polymerisation erreicht wird, zeigt, daß das Kristallwachstum nicht auf Grund eines Ostwald-Reifungsvorgangs erfolgt ⁶⁶⁾.

Wie Mateva et al. in dem System TOX/Nitrobenzol und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Katalysator beobachteten ²⁶⁾, liegt dort ein besonderer

Fall von Ostwald-Reifung vor, da die Kristalle in diesem System noch nach Erreichen des maximalen Umsatzes weiter wachsen. Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, daß die Löslichkeit von kleinen Partikeln von ihrer Größe abhängt,

und daß deshalb größere Kristalle auf Kosten der kleinen weiterwachsen. Das Fehlen der Ostwald-Reifung im vorliegenden System deutet ebenfalls darauf hin, daß die als Katalysator eingesetzte Perchlorsäure im Verlauf der Reaktion ihre Aktivität verliert.

2.6 Dickenwachstum der Kristalle unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Katalysatorkonzentration

Es war von Interesse, den Einfluß der Katalysatorkonzentration auf Morphologie und Kinetik des Kristallwachstums - insbesondere auf die Stufenabstände der Spirale - zu untersuchen.

Trioxan (2,5 Mol/l) wurde mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen polymerisiert. Die gewählten Konzentrationen lagen zwischen 5×10^{-4} und 5×10^{-6} Mol/l (Tabelle 2.5). Die Polymerisationen wurden nach einem Umsatz von 1 bis 3 % abgebrochen, um vergleichbar große Kristalle zu bekommen. Die Abb. 2.23 bis 2.29 zeigen unterschiedliche Stufenabstände der Spirale, je nach eingesetzter Initiatorkonzentration. Man kann schließen, daß die kationisch aktiven Stellen auf den Kristalloberflächen mit Vergrößerung der Initiatorkonzentration zunehmen und deswegen die Geschwindigkeit des Dickenwachstums höher für größere Konzentrationen des Katalysators ist.

Aus der Abb. 2.26 kann man auch schließen, daß die Stufenabstände der Spirale mit der Polymerisationszeit konstant bleiben, da die Probe T-5 (Abb. 2.26), (60 min Polymerisationszeit) denselben Stufenabstand, wie die Probe T-4 (30 min Polymerisationszeit, s. Abs. 2.3 und andere Proben der T-Serie, zeigt. Abs. 2.29 zeigt einen Kristall in sehr frühem Stadium, bei dem die durch eine Versetzung entstandene Stufe noch zu sehen ist. Die Stufenabstände der Spirale x_s (nm) sind in Abb. 2.30.1 in Abhängigkeit von der Konzentration des Initiators dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß x_s kleiner wird bei höheren Konzentrationen des Katalysators. Wenn die Katalysatorkonzentration zu groß wird (2×10^{-2} Mol/l), kann kein Spiralwachstum mehr beobachtet werden. Eine Extrapolation der in Abb. 2.30.1 gezeigten Kurve auf die Katalysatorkonzentration ∞ ist nicht sinnvoll, da bei sehr viel größeren Katalysator-Konzentrationen andere Wachstumsmechanismen vorliegen. Auffällig ist die starke Zwillingsbildung als Resultat einer Wachstums - "Katastrophe".

Abb. 2.23.

EM - Aufnahme der

Probe TK - 7

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-4} \text{ Mol/l.}$

—————
1 μm

Abb. 2.24

EM - Aufnahme der

Probe TK - 2

$\text{HClO}_4 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$

—————
1 μm



Abb. - 2.25.

EM - Aufnahme der Probe

TK - 3

$\text{HClO}_4 = 1 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$

1 μm

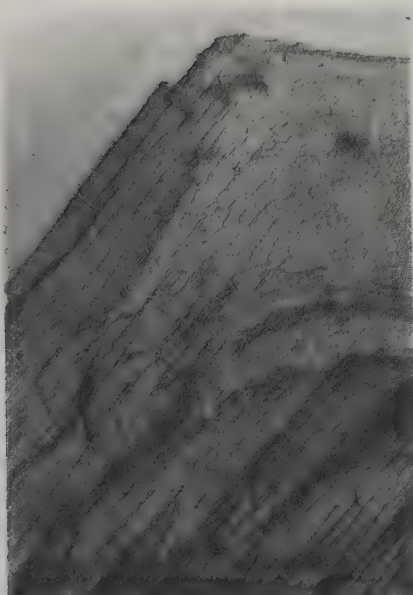


Abb. 2.26.

EM - Aufnahme der Probe

T - 5

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

0,5 μm

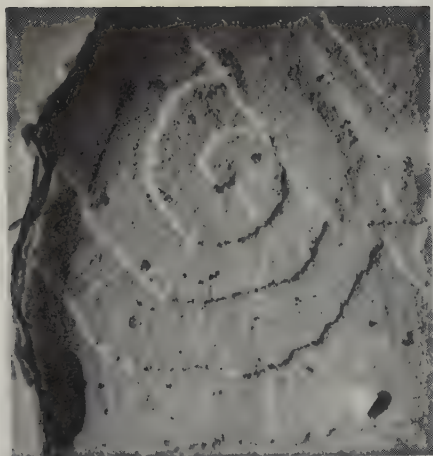


Abb. 2.27.

EM - Aufnahme der Probe

TK - 6

$\text{HClO}_4 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

0,2 μm

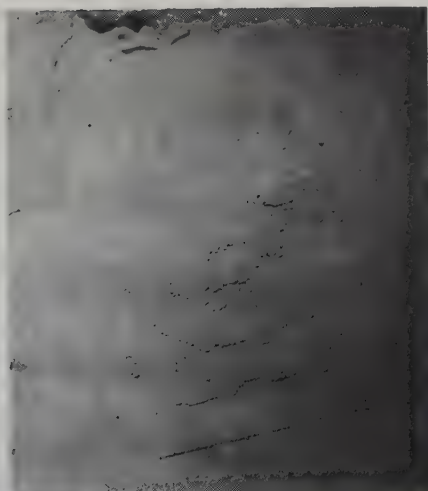


Abb. 2.28.

EM - Aufnahme der Probe

TK - 8

$\text{HClO}_4 = 1 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

0,5 μm

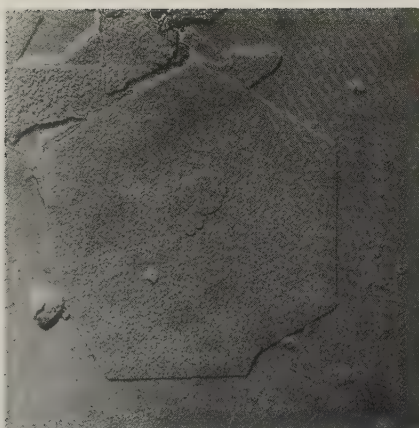


Abb. 2.29.

EM - Aufnahme der Probe

TK - 8

$\text{HClO}_4 = 1 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

0,5 μm

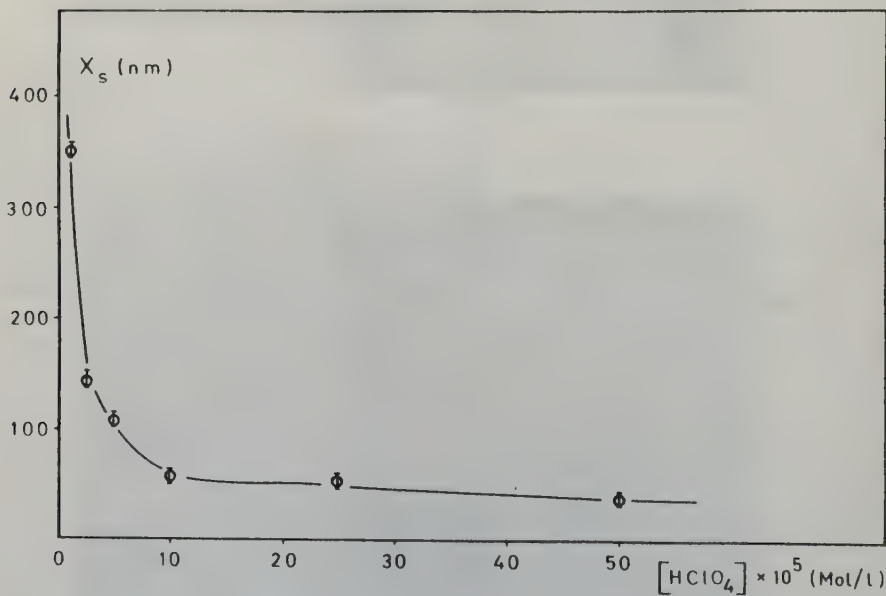


Abb.2.30.1 Stufenabstände der Wachstums-Spirale von Polyoxymethylen-Kristallen in Abhängigkeit von der Konzentration des Katalysators.

Tabelle 2.5

Homopolymerisation von Trioxan in Methylenchlorid bei 25°C mit wasserfreier Perchlorsäure (HClO_4) als Katalysator in verschiedenen Konzentrationen

Probe	HClO_4 Mol/l	Poly.-Zeit	Umsatz (%)	M_v	$\bar{\rho}$ (μm) ^{*)}	X_s (nm) ^{***)}
TK-1	5×10^{-4}	4 min	4.8	5700	—	—
TK-7	5×10^{-4}	3 min	0.9	7000	7.3	37.6
TK-2	2.5×10^{-4}	15 min	2.0	9300	6.8	57.2
TK-3	1×10^{-4}	36 min	2.1	—	7.1	56.0
T-4	5×10^{-5}	30 min	1.1	—	6.5	107.4
TK-6	2.5×10^{-5}	69 min	2.7	5900	—	142.2
TK-8	1×10^{-5}	22 Std	0.1	—	1.7-5	373.0
TK-5	5×10^{-6}	Viele Std	—	—	—	—

*) $\bar{\rho}$: Durchmesser der Kristalle

***) X_s : Stufenabstand auf der Kristalloberfläche

2.7 Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation und das Wachstum der Polyoxymethylenkristalle

2.7.1 Homopolymerisation von Trioxan mit wasserfreier Perchlorsäure in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) bei 0°C

Um nachzuweisen, ob tiefere Temperaturen den Polymerisationsvorgang sowie die Morphologie der POM-Kristalle verändern, wurde TOX in Methylenchlorid mit Perchlorsäure als Katalysator bei 0°C polymerisiert, und mit den Ergebnissen der Polymerisation bei 25°C verglichen.

Die Konzentrationen des Monomeren und des Katalysators waren dieselben wie bei der Polymerisation der T-Serie, d.h., $[\text{TOX}] = 2.5 \text{ Mol/l}$ und $[\text{HClO}_4] = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$.

Die Ausbeute der Polymerisation sowie die Durchmesser der Kristalle in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit waren ähnlich wie bei der Polymerisation bei 25°C . Das läßt schließen, daß die Temperatur keinen Einfluß auf die Polymerisation und auf das Lateralwachstum der Kristalle nimmt (Abb. 2.30.2). Die Häufigkeitsverteilung der Kristalldurchmesser sind bei niedrigen Umsätzen ebenfalls sehr eng und wandern mit ihren Mittelwerten bei größeren Umsätzen zu höheren Kristalldurchmessern. Das zeigt, daß die Keimbildung nach einer gewissen Zeit abgeschlossen ist.

In Tabelle 2.6 sind die Ergebnisse der Polymerisation zusammengefaßt.

Die Kristalle zeigen in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit kein deutliches Spiralwachstum aber deutlich bipyramidale hexagonale Kristalle, die das ideale geometrische Modell verifizieren (Abb. 2.31 bis Abb. 2.36). Die Abb. 2.34 zeigt ein senkrechtes Zwillingswachstum der Kristalle und man kann beobachten, daß die meisten Kristalle in der Mitte flach sind oder eine unregelmäßige Oberfläche haben.

Die Ausbildung von sternförmigen Kristallen (Abb. 2.36) ist nicht auf eine Änderung der Wachstumsfläche zurückzuführen. Die (100) Ebene bleibt Wachstumsfläche, aber an den Ecken des

Hexagons findet das Wachstum bevorzugt statt, und die (100)-Fläche wird eingebuchtet: Das Sechseck wird zum Stern. Da das Wachstum an den Ecken des Sechsecks schneller erfolgt als in der Mitte der (100)-Fläche, wird durch die Umhüllende der Wachstumsflächen die Morphologie eines Sternes nur vorge täuscht. Die Mitte der (100)-Fläche dient als Quelle des Spiralwachstums, die Defekte im Kristall konzentrieren sich in der Mitte dieser Ebene ⁴⁶⁾.

Obwohl die Dicke der Kristalle nicht bestimmt wurde, haben wir den Eindruck, daß die Kristalle dicker sind, als die Kristalle, die bei Zimmertemperatur erzeugt wurden.

Tabelle 2.6

Homopolymerisation von TOX in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) mit wasserfreier Perchlorsäure (HClO_4) als Katalysator bei 0°C .
 $[\text{TOX}] = 2.5 \text{ Mol/l}$; $[\text{HClO}_4] = 5 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$.

Probe	Poly.-Zeit	Umsatz (%)	$\bar{\rho}$ (µm)
TO-1	12 min	0.04	5.13
TO-2	20 min	0.2	6.80
TO-3	30 min	0.3	8.06
TO-4	45 min	0.2 ?	6.72
TO-5	75 min	0.5	8.98
TO-6	2 Std.	6.0	9.96
TO-7	4 Std.	7.2	9.92
TO-8	8 Std.	-	-
TO-9	14 Std.	11.9	11.73

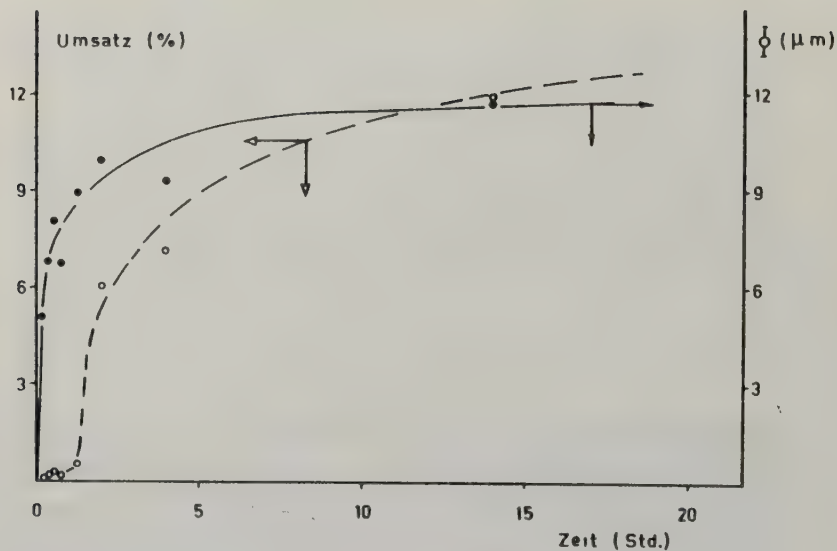


Abb.2.30.2 Ausbeute und Durchmesser in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bei der Homopolymerisation von TOX bei 0°C.

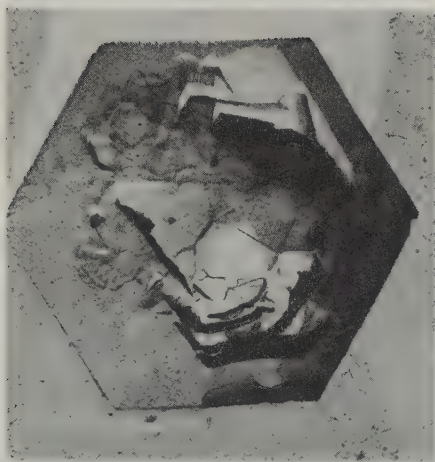


Abb. 2.31.

Homopolymer TO - 1

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 0°C

Poly.-Zeit: 12 min

1 μm

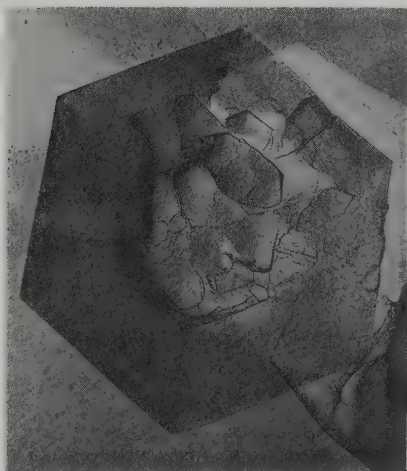


Abb. 2.32.

Homopolymer TO - 2

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 0°C

Poly.-Zeit: 20 min

1 μm

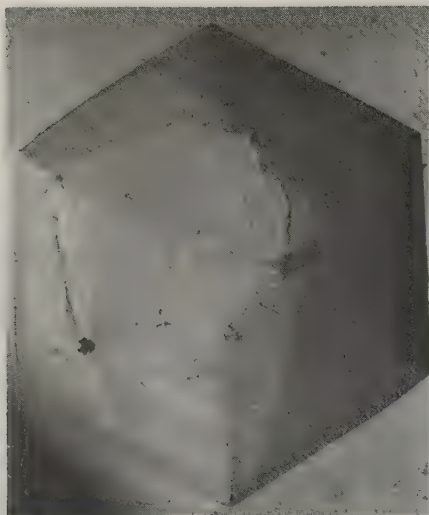


Abb. 2.33.
Homopolymer TO - 3
TOX = 2.5 Mol/l
 $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l
Lsgm.: CH_2Cl_2
Temp.: 0 °C
Poly.-Zeit: 30 min

—
1 μm

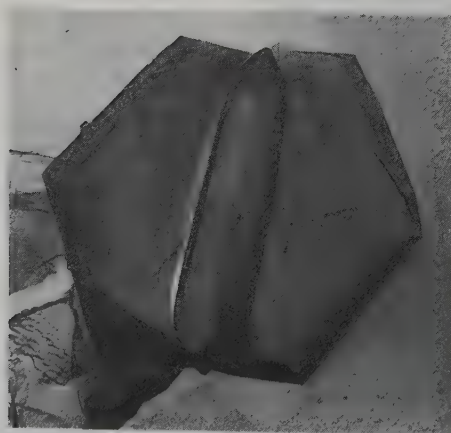


Abb. 2.34.
Homopolymer TO - 3
TOX = 2.5 Mol/l
 $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l
Lsgm.: CH_2Cl_2
Temp.: 0 °C
Poly.-Zeit: 30 min

—
1 μm



Abb. 2.35.

Homopolymer TO - 5

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 0 °C

Poly.-Zeit: 75 min

1 μm

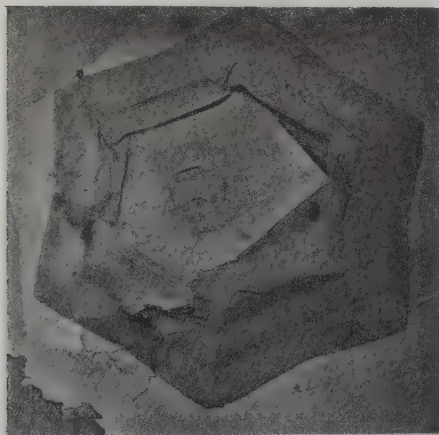


Abb. 2.36.

Homopolymer TO - 7

TOX = 2.5 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Lsgm.: CH_2Cl_2

Temp.: 0 °C

Poly.-Zeit: 4 Std.

1,5 μm

Es soll auch auf die Beobachtung einer Besonderheit der Kristallform hingewiesen werden, die nicht reproduziert werden konnte. Diese Kristalle wurden bei einer TOX-Konzentration von 2.54 Mol/l und Initiator (HClO_4)-Konzentration von 5×10^{-5} Mol/l in Methylenchlorid als Lösungsmittel erhalten. Die Temperatur betrug 0,5 und 10 °C. Die gebildeten Kristalle sind hexagonale Prismen, in denen die Länge der Kristalle sehr viel größer als die Moleküllänge ist (Abb. 2.37 bis 2.40).

Solche Kristalle von POM wurden bereits in der Literatur erwähnt, und zwar wurden sie bei der Polymerisation von Formaldehyd mit conc. Schwefelsäure beobachtet ¹⁸⁾.

Auch bei der Copolymerisation von Trioxan mit 1,3-Dioxolan erhält man neben flachen Kristallen, stabförmige auch hexagonale Prismen, wenn die Polymerisation in Methylenchlorid bei 25°C und mit Bortrifluoridätherat als Katalysator durchgeführt wird ⁶⁷⁾.

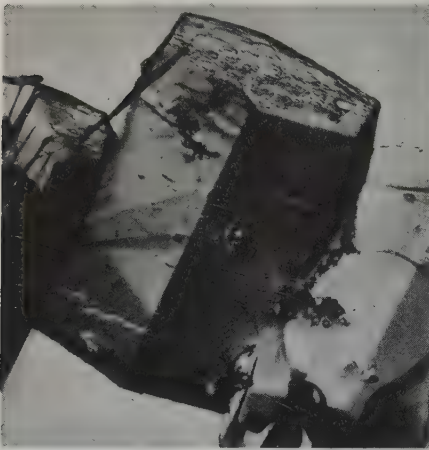


Abb. 2.37.

Homopolymer TT - 2

TOX = 2.54 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Temp.: 0 °C

Lsgm.: CH_2Cl_2

Poly.-Zeit: 3.5 Std.

—
0,5µm

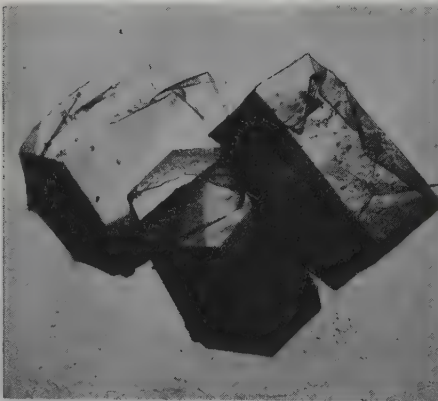


Abb. 2.38.

Homopolymer TT - 2

TOX = 2.54 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Temp.: 0 °C

Lsgm.: CH_2Cl_2

Poly.-Zeit : 3.5 Std.

—
1µm

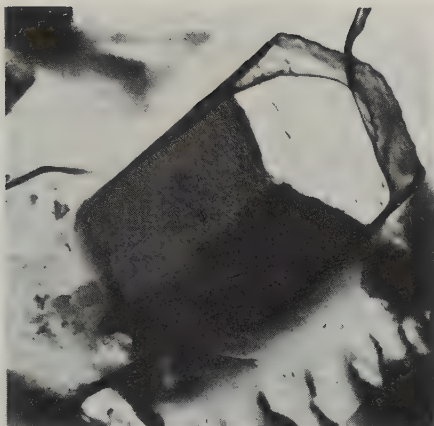


Abb. 2.39.

Homopolymer TT - 3

TOX = 2.54 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Temp.: 5 °C

Lsgm.: CH_2Cl_2

Poly.-Zeit : 3⁴⁰ Std.

—
0,5µm

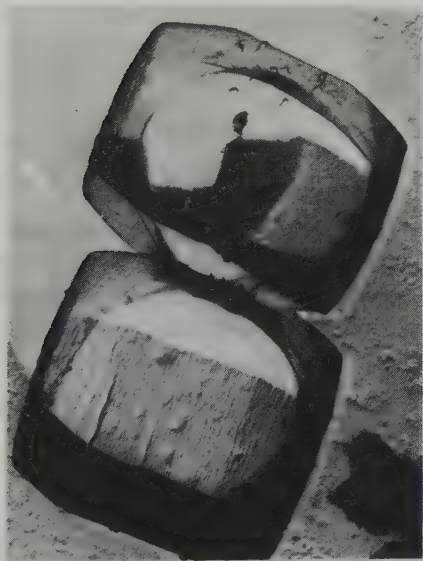


Abb. 2.40

Homopolymer TT - 4

TOX = 2.54 Mol/l

$\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l

Temp.: 10 °C

Lsgm.: CH_2Cl_2

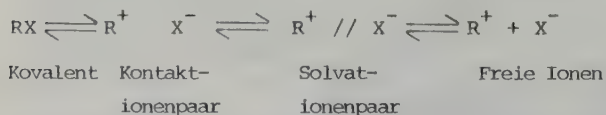
Poly.-Zeit: 1.5 Std.

—
0,5µm

2.8 Polymerisation in Nitrobenzol mit wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator

2.8.1 Vorbemerkungen: Einfluß des Lösungsmittels bei kationischen Polymerisationen

Offensichtlich sind auch die Eigenschaften eines Lösungsmittels entscheidend für das Kristallwachstum von Polyoxymethylen; denn das Kettenwachstum sollte sehr stark von der Solvation des mit dem Kettenträger assoziierten Gegenions abhängen (in unserem Fall ist das Gegenion OClO_3^-), falls man annimmt, daß die Reaktion über ein Oxycarbeniumion verläuft. Die Position des Gegenions kann durch Lösungsmittel mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten geändert werden; auf diese Weise kann die Geschwindigkeit der mit Perchlorsäure initiierten Polymerisation von TOX stark variiert werden. Die folgenden verschiedenen Dissoziationsstufen wurden vorgeschlagen, aus denen heraus ein Carbeniumion weiter polymerisieren kann ⁶⁸⁾.



Eine steigende Polarität des Lösungsmittels verändert den Abstand zwischen den Ionen eines Kontaktionenpaares über das Solvat-Ionenpaar in den Zustand völliger Dissoziation.

Da freie Ionen schneller reagieren als ein Ionenpaar, spiegelt sich eine Erhöhung der Konzentration freier Ionen infolge der Änderung der Dielektrizitätskonstante in dem Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit wider.

Wegen der höheren Dielektrizitätskonstanten von Nitrobenzol ($\epsilon_{20} = 34.82$) gegenüber Methylenchlorid ($\epsilon_{20} = 9.08$), war die Polymerisationsgeschwindigkeit in Nitrobenzol höher, da die Solvation zwischen den Ionen begünstigt ist.

2.8.2 Reaktionsgeschwindigkeit und Morphologie

Die Homopolymerisation von Trioxan in Nitrobenzol wurde zuerst bei einer TOX-Konzentration von 2.5 Mol/l und Initiator-konzentration von 5×10^{-5} Mol/l versucht. Die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit bei diesen Bedingungen verhinderte eine optimale Kristallisation, da in den ersten 15 min schon eine Ausbeute von ca. 50 % erreicht wurde. Die entstehenden Kristalle bildeten Agglomerate. Um eine günstige Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeit zu bekommen, wurden wieder die Monomer- und Katalysatorkonzentrationen variiert (s. Tabelle 2.7). Bei der Polymerisation in Nitrobenzol unter den Polymerisationsbedingungen, die in Tabelle 2.7 zusammengefaßt sind, werden keine hexagonalen Kristalle erhalten. Die Natur des Lösungsmittels mag auch bewirken, daß in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Morphologien der POM-Kristalle gefunden werden und erklären, wieso Iguchi et al. bei der Polymerisation von Trioxan in Cyclohexan, einem sehr schlechten Lösungsmittel, pfeil- und stachelartige POM-Kristalle erhalten^{23,24,25)}. Muñoz-Escalona fand federartige Kristalle mit seitlich fibrillärem Wachstum bei der Polymerisation von TOX in n- Paraffin und eine große Zahl von Kristallen verschiedener Morphologien in chloriertem Paraffin mit Bortrifluoridätherat als Katalysator⁶⁹⁾.

Wir bekamen elektronenmikroskopisch gut charakterisierbare Kristalle in Nitrobenzol erst bei einer TOX-Konzentration von 1.58 Mol/l und HClO_4 -Konzentration von 5×10^{-6} Mol/l bei 35°C.

Tabelle 2.7

Homopolymerisation von Trioxan (TOX) mit wasserfreier Perchlorsäure (HClO_4) als Katalysator bei 25°C in Nitrobenzol.

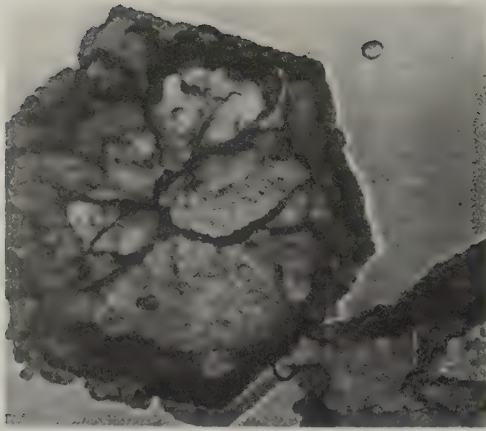
Probe	TOX (Mol/l)	HClO_4 (Mol/l)	Poly.-zeit	Umsatz (%)	M_v^{**}
M_1-1	2.5	5×10^{-5}	16 Std.	63	66900
M_2-1	2.5	5×10^{-6}	30 min	Trübung	-
M_2-2	2.5	5×10^{-6}	45 min	Trübung	-
M_2-3	2.5	5×10^{-6}	60 min	10.6	969000
M_2-5	2.5	5×10^{-6}	3 Tage	-	-
M_3-1	1.6	5×10^{-6}	26 min	Trübung	-
M_3-2	1.6	5×10^{-6}	45 min	Trübung	-
M_3-3	1.6	5×10^{-6}	90 min	Trübung	-
M_3-4	1.6	5×10^{-6}	135 min	23.6	90700
M_3-5	1.6	5×10^{-6}	328 Std.	33.3	205000
M_3-6	1.6	5×10^{-6}	350 Std.	38.5	232000
M_3-7	1.6	5×10^{-6}	14 ⁰⁰ Std.	35.0	224000

*) M_v bestimmt bei 25°C in Hexafluoracetone-Sesquihydrat.

Die Monomer-Konzentration von 1.58 Mol/l und die Initiator-Konzentration 5×10^{-6} Mol/l waren optimal für die Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei diesen Bedingungen bekam man Kristalle, deren Morphologie den Kristallen, die in CH_2Cl_2 erhalten wurden, entspricht, da die erhaltenen Kristalle bei verschiedenen Polymerisationszeiten auch Spiralwachstum zeigen. Die Kristalle ähneln wieder, wie die Abb. 2.41 bis 2.46 zeigen, "Einkristallen" von POM, wie sie bei der Lösungskristallisation erhalten werden. Die Umsatz-Zeit Kurve (Abb. 2.47) zeigt auch am Anfang der Polymerisation eine Induktionsperiode. Die erste Trübung bei der Polymerisation erfolgte nach 10 min. Die Ausbeute und Molekulargewichte sind bei Nitrobenzol als Lösungsmittel viel größer als bei CH_2Cl_2 als Lösungsmittel. Die Molekulargewichte (viskosimetrisch in Hexafluoracetonesesquihydrat bestimmt) lagen zwischen 30 000 und 92 000 und die höchste Ausbeute war 85 %. Die größere Ausbeute sowie die höheren Molekulargewichte, die in Nitrobenzol erhalten werden, gegenüber der Polymerisation von TOX in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, erklärt man durch die Natur des Lösungsmittels. Die höchsten Molekulargewichte der Polymerisation wurden bei höheren Polymerisationszeiten erhalten.

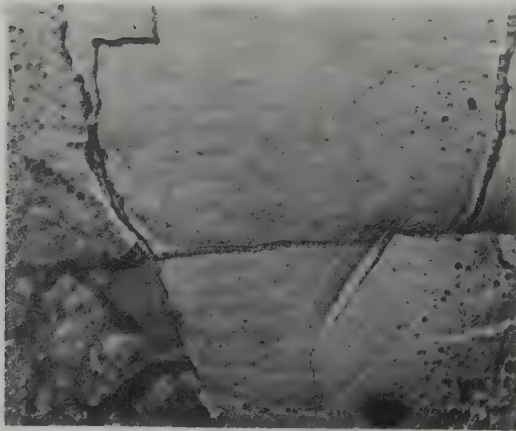
Die Schmelztemperaturen der Proben wurden mittels der DSC bestimmt, und sie waren typisch für gestrecktkettige Kristalle von POM. Wie aus der Tabelle 2.8 ersichtlich, lagen die höchsten Schmelztemperaturen der Proben bei längeren Polymerisationszeiten.

In Tabelle 2.8 sind die Bedingungen der Polymerisation und die Ergebnisse zusammengefaßt.



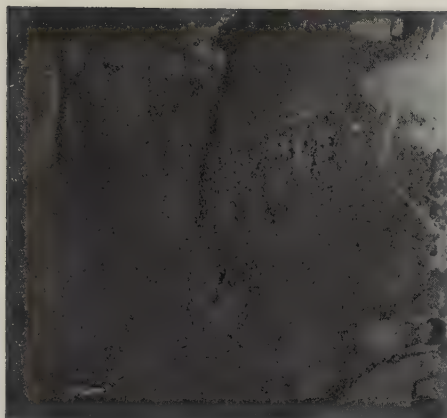
0,5 μm

Abb. 2.41. EM - Aufnahme der Probe C - 1
TOX = 1.58 Mol/l; $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-6}$ Mol/l
in Nitrobenzol bei 35 °C. Poly.-Zeit: 25 min



0,2 μm

Abb. 2.42. EM - Aufnahme der Probe C - 4
TOX = 1.58 Mol/l ; $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-6}$ Mol/l
in Nitrobenzol bei 35 °C. Poly.-Zeit: 60 min



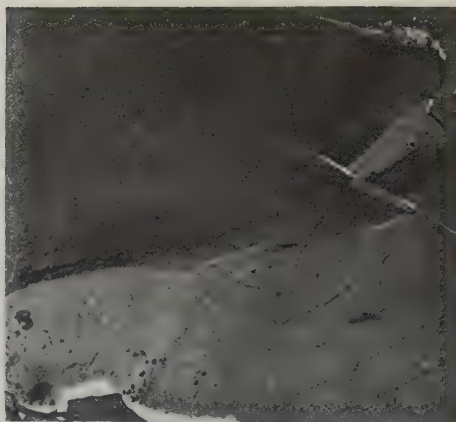
0,5 μm

Abb. 2.43. EM - Aufnahme der Probe C - 6
TOX = 1.58 Mol/l ; $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-6}$ Mol/l
in Nitrobenzol bei 35 °C. Poly.-Zeit: 150 min



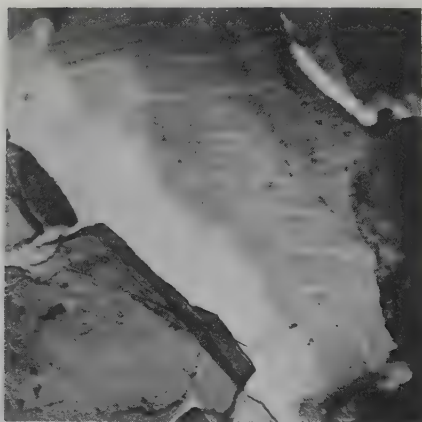
0,2 μm

Abb. 2.44. EM - Aufnahme der Probe C - 7
TOX = 1.58 Mol/l ; $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-6}$ Mol/l
in Nitrobenzol bei 35 °C. Poly.-Zeit: 200 min



0,5 μ m

Abb. 2.45. EM - Aufnahme der Probe C - 8
TOX = 1.58 Mol/l; $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-6}$ Mol/l
in Nitrobenzol bei 35 °C. Poly.-Zeit: 5 Std.



0,2 μ m

Abb. 2.46. EM - Aufnahme der Probe C - 9
TOX = 1.58 Mol/l; $\text{HClO}_4 = 5 \times 10^{-6}$ Mol/l
in Nitrobenzol bei 35 °C. Poly.-Zeit: 7³³ Std.

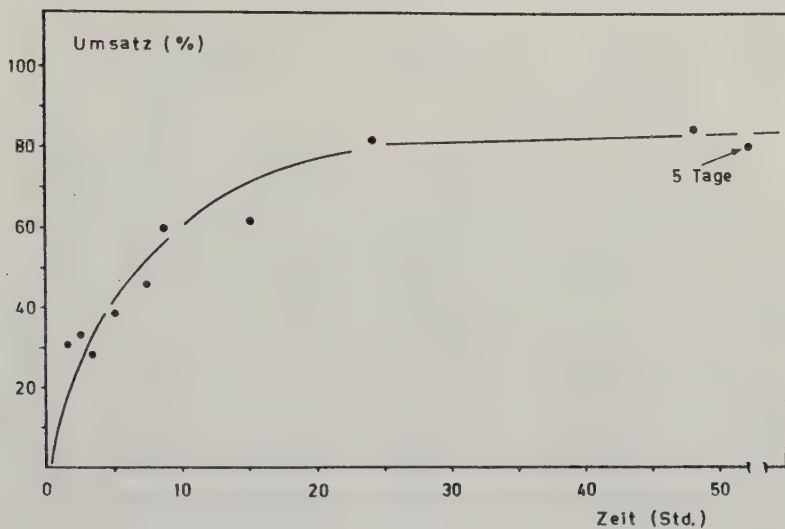


Abb. 2.47. Umsatz (%) in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bei der Homopolymerisation von Trioxan mit HClO_4 als Initiator; Nitrobenzol; Temperatur: 35°C .

Tabelle 2.8

Homopolymerisation von Trioxan (TOX) mit wasserfreier Perchlorsäure (HClO_4) als Initiator in Nitrobenzol (NB) bei 35°C . $[\text{TOX}] = 1.58 \text{ Mol/l}$; $[\text{HClO}_4] = 5 \times 10^{-6} \text{ Mol/l}$

Probe	Poly.-Zeit	Umsatz (%)	$M_v^{**})$	$T_m (^{\circ}\text{C})$
C-0	20 min	Trübung	-	-
C-1	25 min	Trübung	-	-
C-2	40 min	Trübung	-	-
C-3	55 min	Trübung	-	-
C-4	60 min	35.7	33800	177.8
C-5	105 min	30.7	51000	178.3
C-6	150 min	33.0	58400	179.1
C-7	200 min	30.0	52700	178.6
C-8	5^{00} Std.	39.6	51300	179.3
C-9	7^{33} Std.	46.5	67600	181.1
C-10	8^{38} Std.	60.2	84900	182.1
C-11	15^{00} Std.	61.6	88800	182.0
C-12	24^{00} Std.	82.1	92500	184.0
C-13	48^{00} Std.	85.0	89300	184.0
C-14	5 Tage	80.3	31100	184.4

**) M_v : viskosimetrisch in Hexafluoracetonesesquihydrat bestimmt.

2.9 Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Kristalle

Der experimentelle Befund einer starken Abhängigkeit der Kristallmorphologie von der Katalysatorkonzentration und einer starken Beschleunigung des Kristallwachstums nach Ablauf einer Induktionsperiode legt es nahe anzunehmen, daß die katalysierte Reaktion im wesentlichen an der Kristalloberfläche abläuft. Um dafür einen Anhaltspunkt zu haben, berechnen wir die spezifische Oberfläche der Kristalle als Funktion der Polymerisationszeit.

Die dazu benötigten Messwerte sind jeweils Kristalldurchmesser und Umsatz sowie die Zahl der Kristalle. Da sich letztere nach Ablauf der Keimbildungsphase nicht mehr ändert, genügt es, sie für eine einzige Probe der gesamten T-Serie zu ermitteln. Wie im Abschnitt 2.3.2 beschrieben, bilden sich bipyramidale Kristalle über einer Basislamelle der Höhe b_c . Da sich bereits während der Polymerisation in einer Nebenreaktion von der Spitze der Pyramiden her wieder Formaldehyd abspaltet, erscheint es der Realität mehr zu entsprechen, als Näherung die Kristalle als sechsseitige Prismen der Höhe b_c zu behandeln, anstatt das Volumen eines Einzelkristalls aus der idealen Form der Bipyramide zu bestimmen. Das Volumen eines sechsseitigen Prismas des Durchmessers $\varnothing$ und der Höhe b_c ist gegeben durch

$$V_K = \frac{3}{8} \varnothing^2 \sqrt{3} \cdot b_c \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die Bestimmung der Anzahl der Kristalle wurde an der Probe T-4 durchgeführt. Mit den gemessenen Werten $\varnothing = 6.48 \mu\text{m}$ (Tab. 2.9) und $b_c = 60 \text{ nm}$ ergibt sich das Volumen eines Einzelkristalls zu $V_K = 1,63 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3$. Zusammen mit dem Wert des Umsatzes der Probe T-4 läßt sich die Zahl der Kristalle nach

$$z_K = \frac{V_{\text{gesamt}}}{V_K} = \frac{U}{\rho \cdot V_K} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

mit

U: Umsatz der Probe in g und ρ der gemessenen Dichte.

zu

$$z_K = 1,04 \cdot 10^{12} \text{ [Keime/l] bestimmen.}$$

Damit erhalten wir für die spezifische Oberfläche die Beziehung

$$F_{\text{sp}} = \frac{3}{4} \phi^2 \sqrt{3} \times z_K / U \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Darin nicht enthalten sind die Seitenflächen der Kristalle, in denen die Polymerketten liegen.

Die so berechneten Werte der spezifischen Oberfläche sind in Tabelle 2.9 angegeben.

Prinzipiell lassen sich unter der Annahme prismatischer Kristalle und abermaliger Vernachlässigung der Seitenflächen aus der spezifischen Oberfläche Werte für die Kristalldicke in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit gewinnen, die jedoch teilweise als Folge des nicht ganz zutreffenden Modells stark streuen. Ein Vergleich mit den aus viskosimetrischen Molgewichtsbestimmungen gewonnenen Werten für die Kettenlängen läßt sich deswegen nicht durchführen. Außerdem litte ein solcher Vergleich auch unter der in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Unsicherheit der Molgewichtsbestimmung, zum einen wegen der Signifikanz von Mittelwerten aus unbekannten Verteilungskurven, zum andern wegen des während der Viskosimetermessungen erfolgenden Abbaus des Polymeren. Zur Illustration sind diese Werte in der Tabelle 2.9 aufgenommen.

Tabelle 2.9

Spezifische Oberfläche der POM-Kristalle, die sich im Verlauf der Polymerisation in CH_2Cl_2 mit Perchlorsäure (HClO_4) als Katalysator bilden.

Probe	$\bar{\rho}$ (μm)	$F_{\text{sp}}^{**})$ (cm^2/g) $\cdot 10^{-5}$	b_c (nm) $^{***})$	Kettenlänge $^{****})$ (nm)
T- 1	1.95	-	-	-
T- 2	2.97	7.56	-	-
T- 3	6.25	10.70	-	-
T- 4	6.48	2.31	60 ⁺)	-
T- 5	12.73	2.82	-	-
T- 9	14.69	2.04	68	23
T- 6	24.45	1.42	97	61
T-10	16.48	1.65	-	29
T- 7	18.98	2.93	47	55
T-14	15.08	1.39	-	35
T-15	16.41	1.31	106	35
T- 8	19.38	-	-	35
T-16	19.53	1.95	71	61
T-17	15.79	1.10	-	53
T-18	16.56	1.12	123	91
T-19	18.98	1.38	100	68
T-20	-	-	-	100

*) F_{sp} : Spezifische Oberfläche der Kristalle

**) Berechnet auf Grundlage von Gl. 2.7 und 2.8 unter der Annahme, daß die Zahl der Kristalle konstant ist.

***)) Kettenlänge: Gerechnet aus viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichten (M_v).

+) Aus Schattenlängen elektronenmikroskopischer Aufnahmen.

2.10 Untersuchung über die Aktivität des Katalysators in der Mutterlösung bei der Homopolymerisation von Trioxan mit wasserfreier Perchlorsäure als Katalysator in Methylenchlorid bei 25°C

Um zu untersuchen, ob es in der Polymerisationslösung nach einigen Stunden noch aktiven Katalysator gibt, wurde ein Polymerisationsansatz in einem geschlossenen System nach 3 Stunden Reaktionsdauer filtriert und die klare Mutterlauge 17 Stunden stehengelassen. Nachdem in dieser Zeit keine weitere Polymerisation zu beobachten war, wurde eine neue Initiatorlösung eingespritzt, und man konnte nun beobachten, daß die Polymerisation weiterlief. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, daß der gesamte Katalysator auf der Kristalloberfläche fest sitzt und nur dort die weitere Polymerisation erfolgen kann. In einem anderen Experiment wurde das Gleichgewicht zwischen Monomeren und Polymeren nach maximalem Umsatz untersucht: Nachdem bei der Polymerisation das Plateau in der Kurve Umsatz-Zeit erreicht war (8 Stunden Polymerisationszeit, 12,5 % Ausbeute), wurde wieder eine bestimmte Initiatormenge zugegeben. Ein bedeutsamer Ausbeuteanstieg nach 12 Stunden, in denen eine Ausbeute von 25 % bekommen wurde, bedeutete, daß kein Gleichgewicht zwischen dem Monomeren und Polymeren besteht. Im Gegensatz hierzu wurde bei der Polymerisation von Trioxan mit Bortrifluorid-Ätherat als Katalysator und in Nitrobenzol als Lösungsmittel das Gleichgewicht erreicht ²⁶⁾.

3. Zur Kinetik des Kristallwachstums

3.1 Vorbemerkungen

Die in Abschnitt 2.6 beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Stufenbreite X_g der Wachstumsspirale allein eine Funktion der Katalysatorkonzentration ist, jedoch nicht von der Polymerisationszeit abhängt. Außerdem sind die Stufen aller Kristalle eines Ansatzes gleich breit. Diese Beobachtungen erlauben quantitative Rückschlüsse aus der Kinetik des Kristallwachstums auf die Kinetik möglicher Elementarschritte der Polymerisation. Zur Herstellung dieses Zusammenhangs kann man auf Vorstellungen zurückgreifen, die für das Kristallwachstum niedermolekularer Verbindungen entwickelt worden sind ⁷⁰⁾.

Auf den Flächen der Gleichgewichtsform eines Idealkristalls muß für die Bildung jeder neuen Netzebene eine Keimbildungsarbeit aufgebracht werden. Für die Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit dieser Flächen ist zunächst eine Gleichgewichtsbetrachtung nötig, denn zur Bestimmung der Keimbildungsarbeit müssen die Form und die Größe des zweidimensionalen Keims bekannt sein. Die Form ergibt sich aus der Gibbs'schen Bedingung, wobei hier die freie Randenthalpie ein Minimum haben muß. Die Größe des zweidimensionalen Keims erhält man aus der Thomson-Gibbs'schen Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen Keimgröße und Übersättigung herstellt ⁷¹⁾.

Die Wachstumstheorie von perfekten Kristallen wurde insbesondere in den Arbeiten von Vollmer, Stranski und Becker-Döring ^{72,73,74)} ausgearbeitet. Nach diesen Theorien wachsen die Kristalle nach einer zweidimensionalen Keimbildung durch Anlagerung einer neuen monomolekularen Schicht weiter. Jedoch können die molekular-kinetischen Theorien von Kossel und Stranski ^{73,75)} die beobachtete große Wachstumsgeschwindigkeit nicht erklären. Burton und Cabrera ⁷⁶⁾ schränken die Gültigkeit dieses Keimbildungsmechanismus auf das Gebiet

hoher lokaler Übersättigung ein. Die reale Wachstumsgeschwindigkeit bei geringer Übersättigung läßt sich nur unter der Voraussetzung erklären, daß die Kristalle nicht perfekt sind und z.B. Versetzungen das Wachstum beschleunigen können, weil die zweidimensionale Nukleierung mit ihrer großen Keimbildungsarbeit dann nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von zweidimensionalen Keimen hängt im wesentlichen von der Übersättigung ab. Ähnlich wie bei der Bildung der primären Keime, muß der Oberflächenkeim eine bestimmte Größe erreichen, um stabil zu sein und weiterwachsen zu können ⁷⁷⁾. Die Lateralverschiebung der Wachstumsfront nach einer zweidimensionalen Nukleierung ist durch die Konzentration der Kinkstellen reguliert, die ihrerseits durch thermische Fluktuationen gebildet werden ^{78,79)}, d.h., die Wachstumsfläche zeigt Unebenheiten.

Burton und Cabrera geben an, daß Kristalle, wenn sie in einer übersättigten Umgebung wachsen und Schraubenversetzungen enthalten, durch Spiralwachstum weiterwachsen. Burton, Cabrera und Frank ⁷⁰⁾ beschreiben die Wachstums spiralen als Archimedische Spirale; der Abstand zweier aufeinanderfolgender Windungen X_s - also die Breite der Wachstumsterrassen - ist proportional zum Radius r_c des kritischen Keims für gegebene Übersättigung.

$$X_s = K \cdot r_c \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Der für die Proportionalitätskonstante damals angenommene Wert $K = 4 \pi$ wurde später von Cabrera und Levine ⁸⁰⁾ auf $K = 19$ festgelegt. Der Zusammenhang zwischen dem Radius des kritischen Keims und der Übersättigung S wird durch die Thomson-Gibbs'sche Gleichung für den zweidimensionalen Fall des Wachstums eines Kristalls aus der Gasphase hergestellt ⁸¹⁾.

$$r_c = \frac{\gamma F_o}{kT \ln \frac{P_h}{P_\infty}} \approx \frac{1}{\ln \frac{P_h}{P_\infty}} \approx \frac{1}{\ln S} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

wobei

- γ = Spezifische freie Randenergie
- F_o = Flächenbedarf eines Bausteins
- P_h = Dampfdruck eines kleinen Kriställchens
- P_∞ = Dampfdruck über der Oberfläche eines hinreichend ausgedehnten Kristalls

ist.

Das Verhältnis P_h/P_∞ wird als Übersättigung S bezeichnet. Ähnliche Beziehungen gelten näherungsweise für Wachstum aus übersättigter Lösung, wobei anstelle des Dampfdrucks die Konzentration des kristallisierenden Reagens zu setzen ist.

Aus der experimentellen Beobachtung, daß bei der TOX-Polymerisation die gemessene Stufenbreite mit steigender Katalysatorkonzentration stark abnimmt, erscheint uns ein Ansatz plausibel, nach dem der Radius des kritischen Keims umgekehrt proportional zu einer effektiven Konzentration des Katalysators an der Oberfläche ist.

$$r_c = k \cdot \frac{1}{[\text{HClO}_4]_{\text{eff}}} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die Annahme, daß der gesamte Katalysator auf der Oberfläche der wachsenden Kristalle sitzt, erlaubt eine obere Abschätzung des Wertes $[\text{HClO}_4]_{\text{eff}}$.

Für die Probe T-4 (Ausgangskonz. des Katalysators $[\text{HClO}_4]_0 = 5 \times 10^{-5}$ Mol/l, Zahl der Kristalle pro Liter Lösung $z_K =$

1.04×10^{12}) errechnet man $2,9 \times 10^7$ Moleküle HClO_4 pro Kristall. Bei Berücksichtigung des Kristalldurchmessers von $6,5 \mu\text{m}$ und der Größe der Grundfläche der Elementarzelle von $0,1715 \text{ nm}^2$ ergibt sich im Mittel ein Wert von 11 Ketten, die an der Oberfläche enden oder durch die Oberfläche zurückfallen, pro Katalysator-Molekül, d.h. die Kristalloberfläche ist zu weniger als 10 % der Wachstumsstellen mit Katalysator besetzt.

Behandelt man diese effektive Katalysator-Konzentration wie den Bedeckungsgrad von absorbierten Fremdmolekülen auf der Kristalloberfläche, so kann man eine Beziehung analog zur Langmuir'schen Adsorptionsisotherme aufschreiben (vgl. Abb. 3.1).

$$[\text{HClO}_4]_{\text{eff}} = \frac{k_1 [\text{HClO}_4]_0}{1 + k_2 [\text{HClO}_4]_0} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

wobei $[\text{HClO}_4]_0$ die Ausgangskonzentration von Katalysator in der Lösung und k_1, k_2 Konstanten sind. In der Abb. 3.1 sind zur Verdeutlichung der diskutierten Größe x_s eine Wachstumsspirale sowie ein Querschnitt eines Einkristalls aufgetragen. Ferner ist der prinzipielle Verlauf der Langmuir'schen Adsorptionstherme als Zusammenhang der effektiven Initiatorkonzentration und der Ausgangskatalysatorkonzentration skizziert.

Durch Kombination der Gleichungen 3.1, 3.3 und 3.4 erhält man:

$$x_s = \frac{K k k_2}{k_1} + \frac{K k}{k_1} \frac{1}{[\text{HClO}_4]_0} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Faßt man die Konstanten in der Form $k' = Kk/k_1$ zusammen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang:

$$x_s \times [\text{HClO}_4]_0 = k' + k' k_2 [\text{HClO}_4]_0 \quad (\text{Gl. 3.6})$$

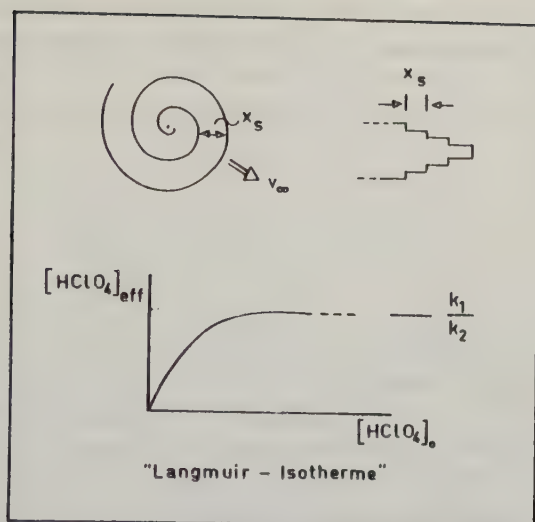


Abb. 3.1. Graphische Darstellung eines Spiralwachstums, Querschnitt eines Einkristalls und Langmuir'sche Adsorptionsisotherme.

3.2 Theoretische Deutung des Dickenwachstums als Funktion der Katalysator Konzentration

Der Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Stufenabstände (x_s) des Spiralwachstums wurde im vorangehenden Abschnitt 2.6 analysiert, und die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 2.5 zusammengefaßt. Die Darstellung des Stufenabstandes der Spirale in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration (Abb.2.30.1) zeigt, daß x_s umgekehrt proportional zur Katalysatorkonzentration verläuft.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich nach Gl. 3.6 als Gerade darstellen. Dies ist in Abb. 3.2 gezeigt.

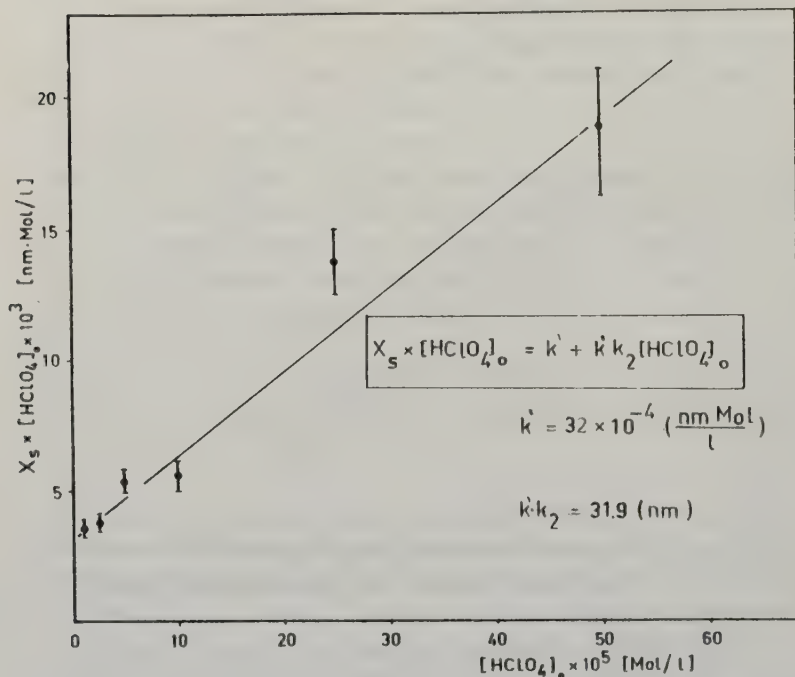


Abb. 3.2. Experimentelle Überprüfung der Gleichung 3.6.

Die Auftragung zeigt, daß der erwartete lineare Zusammenhang durch das Experiment bestätigt wird. Die plausible Annahme der umgekehrten Proportionalität zwischen der Stufenbreite und dem Radius des kritischen Keims ist also zusammen mit der Vorstellung, daß der Katalysator auf der Oberfläche adsorbiert wird und im wesentlichen nur dort wirkt, gerechtfertigt.

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden lassen sich zwei weitere Parameter ermitteln, die zeigen, wie die

Polymerisation durch die Kristallisation gesteuert wird. Die Steigung ergibt einen Grenzwert für die Stufenbreite bei unendlich hoher Katalysatorkonzentration von etwa 32 nm. Man sieht dies unmittelbar, wenn man Gl. 3.6 in der Form

$$x_s = k'k_2 + k' \frac{1}{[\text{HClO}_4]_0} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

schreibt, worin $k'k_2$ dann den Achsenabschnitt bedeutet. Dieser untere Grenzwert der Stufenbreite, dem die für die Probe TK-7 (Katalys.-Konzentration 5×10^{-4} Mol/l) ermittelte Stufenbreite schon recht nahe gekommen ist, steht in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung⁸²⁾, daß bei noch größerer Katalysator-Konzentration der hier diskutierte Mechanismus zusammenbricht und unter vielfacher Zwillingsbildung neue Oberfläche geschaffen wird.

3.3 Theoretische Deutung der Kinetik des Lateralwachstums

Die Darstellung des Durchmessers der Kristalle in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit (s. Abschnitt 2.5) läßt erkennen, daß das Lateralwachstum zuerst steil mit der Zunahme der Polymerisationszeit zunimmt und nach etwa 5 Std. ein Plateau erreicht, von wo an der Durchmesser der Kristalle konstant bleibt. Abb. 3.3 zeigt das Schema eines Kristalls mit einer Kinke an der Kante, wo sich neue Monomere oder Oligomere anlagern können. Die Geschwindigkeit des Lateralwachstums wurde v_t und der Burgers-Vektor $\vec{b}_1$ genannt.

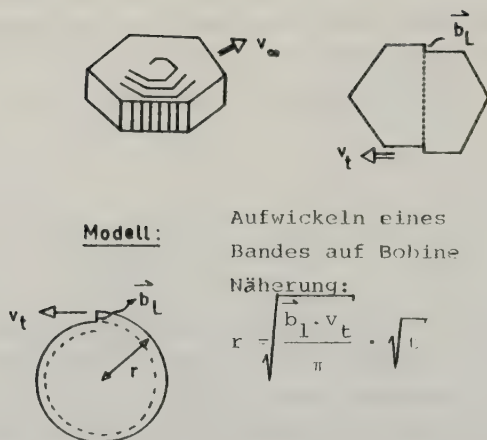


Abb. 3.3. Modell zur Erklärung der Parameter, die bei der Diskussion des Lateralwachstums Bedeutung besitzen: $\vec{b}_L$: Burgers-Vektor, v_∞ : Geschwindigkeit des Lateralwachstums, v_t : Tangentialgeschwindigkeit.

Betrachten wir als Modell den Zustand, daß sich die Kinde durch Anlagerung weiterer Bausteine mit konstanter Geschwindigkeit v_t um den Kristall herumbewegt, so können wir dies mathematisch wie den Fall des Aufwickelns eines Bandes, das mit konstanter Geschwindigkeit angeliefert wird, behandeln.

Aus der Gleichung der archimedischen Spirale folgt:

$$\varphi = \frac{r}{a} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

wobei φ der Umdrehungswinkel einer Spirale bis zum Radius r ist. a ist eine Konstante, die mit $\vec{b}_L$ über:

$$a = \frac{\vec{b}_L}{2\pi} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

zusammenhängt.

Die Länge der Spirale für $\ell \gg 2\pi$ kann näherungsweise als:

$$s = \frac{a}{2} \cdot \ell^2 \quad (\text{Gl. 3.10})$$

angegeben werden.

Berücksichtigt man außerdem den konstanten Vorschub, so gilt:

$$s = v_t \cdot t \quad (\text{Gl. 3.11})$$

. Durch Verknüpfung aller Beziehungen ergibt sich der Zusammenhang:

$$v_t \cdot t = s = \frac{r^2}{2a} = \frac{\pi}{b_l} \cdot r^2 \quad (\text{Gl. 3.12})$$

und weiter:

$$r = \sqrt{\frac{b_l \cdot v_t}{\pi}} \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Für dieses Modell gilt also eine Proportionalität zwischen dem Kristalldurchmesser und der Wurzel aus der Zeit. Da das Kristallwachstum in lateraler Richtung nach diesem Mechanismus erst nach Ablauf der Induktionsperiode t_1 einsetzt, ist die Proportionalität zwischen Kristalldurchmesser und $\sqrt{t - t_1}$ zu überprüfen. Für die Katalysatorkonzentration 5×10^{-5} Mol/l sind die Ergebnisse in Abb. 3.4 zusammengestellt. Die Induktionszeit beträgt hier 6 min.

Der lineare Zusammenhang läßt erkennen, daß tatsächlich der Mechanismus des Lateralwachstums durch das Modell der mit konstanter Tangentialgeschwindigkeit umlaufenden Kinke beschrieben werden kann.

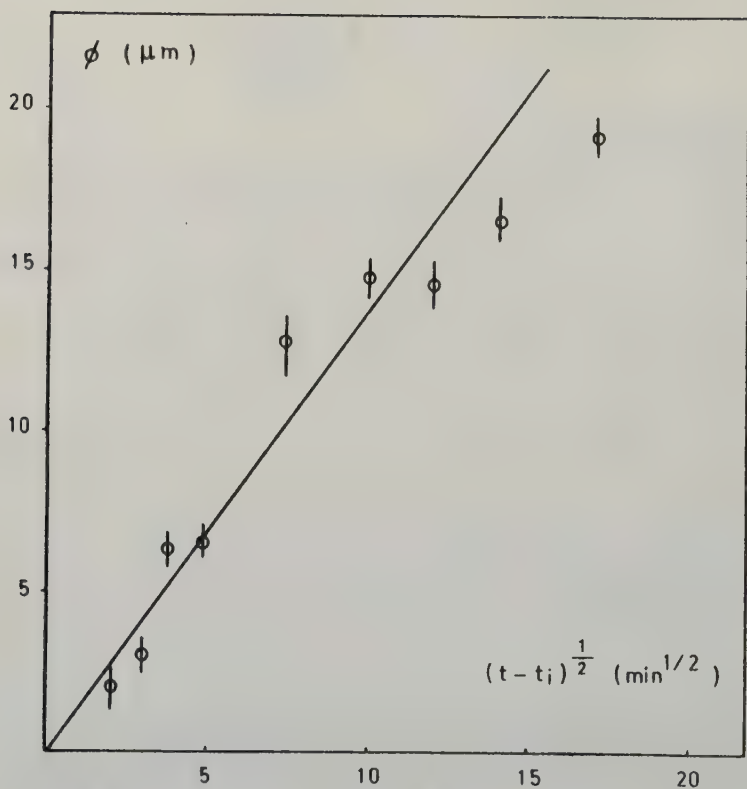


Abb. 3.4. Durchmesser der POM-Kristalle in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Polymerisationszeit. t_i : Induktionszeit.

3.4 Diskussion der chemischen Elementarschritte, die für das Kristallwachstum verantwortlich sind

Die Diskussion der chemischen Elementarschritte verlangt als Voraussetzung ein morphologisches Modell, d.h., die Entscheidung, ob eine Oberfläche mit Faltstruktur der Ketten oder ein Kristall aus völlig gestreckten Molekülen mit entsprechenden Endgruppen vorliegt. In Abhängigkeit von der Wahl des Modells sind folgende Mechanismen denkbar, die in den folgenden Abbildungen skizziert sind:

Die Abb. 3.5-a stellt eine Lamellenoberfläche dar, die Hydroxylendgruppen und Perchlorsäureester-Endgruppen enthält. Das Wachstum erfolgt durch Insertion des Monomeren in die labile Esterbindung. Hierbei können auch Umesterungsreaktionen zwischen Perchlorsäure-Esterendgruppe und Hydroxylendgruppe eine Rolle spielen. Hierdurch wird nämlich eine an sich inaktive (OH-Endgruppe) Gruppe auf der Kristalloberfläche wieder reaktiviert und so für weiteres Kristallwachstum nutzbar. Diese Reaktionen werden bevorzugt dort ablaufen, wo sich eine Wachstumsfront des Kristalls auf einer komplettierten Netzebene vorschiebt (Kinkstellung). Die Abb. 3.5-b zeigt als Alternative die Beteiligung von Faltketten am Dickenwachstum entweder durch Reaktion eines Perchlorat-Kettenendes mit einer Kettenfalte unter Insertion oder zwischen einem Perchloratkettenende und einer Hydroxylendgruppe, wobei im Sinne einer Umesterungsreaktion zwischen Hydroxylendgruppe und aktivem Kettenende freie Perchlorsäure rekonstituiert wird unter gleichzeitiger Bildung eines Ringschlusses zwischen den beiden unterschiedlichen Kettenenden.

Diese Reaktionsweise besitzt Bedeutung in Zusammenhang mit der Diskussion über den Zustand des Katalysators an der Oberfläche der wachsenden Kristalle. Die zur Erklärung der beobachteten Wachstumsphänomene nötige Annahme, daß ein Teil der Perchlorsäure im Sinn einer Adsorptionsisotherme an die Oberfläche der wachsenden Kristalle reversibel gebunden ist, verlangt zwingend nach Elementarschritten, in denen Perchlorsäure wieder frei-

gesetzt wird und zu neuen Reaktionsplätzen diffundieren kann. Die Polymerisation könnte jedoch auch über freie Oxy-carbeniumionen als Träger der kinetischen Kette ablaufen. Dies ist insbesondere nach den Untersuchungen von Penczek ¹⁶⁾ für den Fall der Polymerisation von 1,3-Dioxolan, wo freie Oxy-carbeniumionen durch ¹H-Spektroskopie direkt nachgewiesen wurden, als reale Möglichkeit nicht auszuschließen. Die Abb. 3.6 zeigt daher den Transfer eines wachsenden Kettenendes entlang der Wachstumsfront durch eine intermolekulare Transacetalisierung durch Angriff eines Carbeniumions an der Faltkette.

Eine Reaktion die ebenfalls einen Transfer entlang der Wachstumsfront bewirkt aber gleichzeitig eine Übertragungsreaktion darstellt, ist in Abb. 3.7 skizziert. Hierbei entstehen -OCH_3 und $\text{O} = \text{CH} - \text{O} -$ Endgruppen, die als Defekt in das Gitter eingebaut werden.

Eine andere Möglichkeit der Bildung aktiver Kettenenden in Kinkstellung kann durch eine intramolekulare Transacetalisierung unter Ringschluß nach einer "back-biting"-Reaktion erfolgen. Dieser Wachstumsmechanismus ist in Abb. 3.8 dargestellt. Eine solche Reaktion sollte, wenn sie stattfindet, zu einem stationären Gleichgewicht zwischen Ring- und Kettenmolekülen führen. Tatsächlich ergibt sich aus der Analyse der Molekulargewichtsverteilung der fertigen Polymeren, daß ein Anteil von cyclischen Polymeren vorliegen könnte.

Da mit Sicherheit am Ende der Induktionsperiode aus den vorher in Lösung gebildeten Oligomeren noch keine großen Kristalle entstanden sind, würden die geschilderten Mechanismen zur chemischen Kettenverlängerung ohne weitere Vorgänge wahrscheinlich zu stark prismatischen Kristallen mit kleinem Querschnitt führen. Das wird aber in der Regel nicht gefunden. Man beobachtet Kristalle, die eine hexagonale Grundfläche haben, deren Durchmesser wesentlich größer ist als ihre Dicke und die mit zunehmender Reaktionszeit weiteres Lateralwachstum zeigen. Demzufolge muß zu den das Dickenwachstum befördernden chemischen Mechanismen noch mindestens ein weiterer hinzutreten,

der das laterale Wachstum bewirkt und dessen Charakter sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein kann; es kommt z.B. die Anlagerung von Oligomeren an die Seitenflächen der Kristalle in Frage, wobei die Oligomeren durch den noch in Lösung befindlichen Anteil des Katalysators ständig nachgebildet werden können.

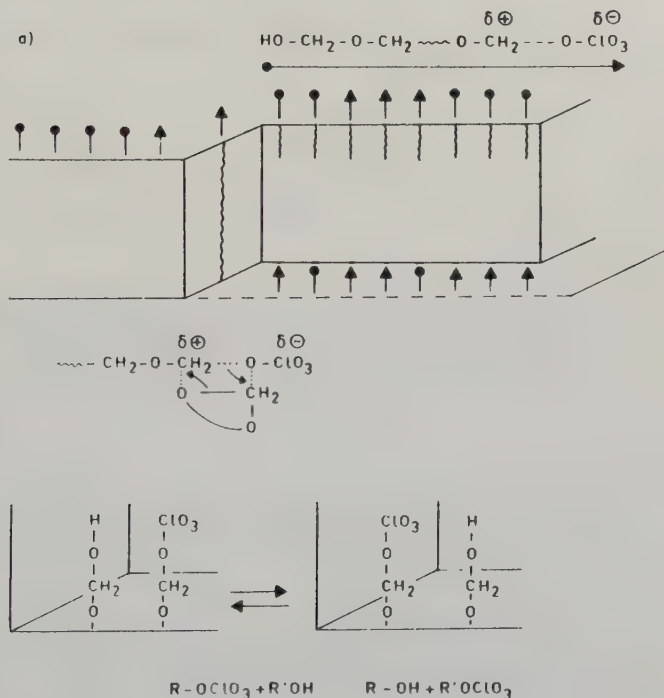


Abb. 3.5-a. Mechanismus des Dickenwachstums. Die Oberfläche des Kristalls enthält Hydroxylendgruppen und wachsende Perchlorsäureesterendgruppen. Kettenfaltung tritt nicht auf.

b)

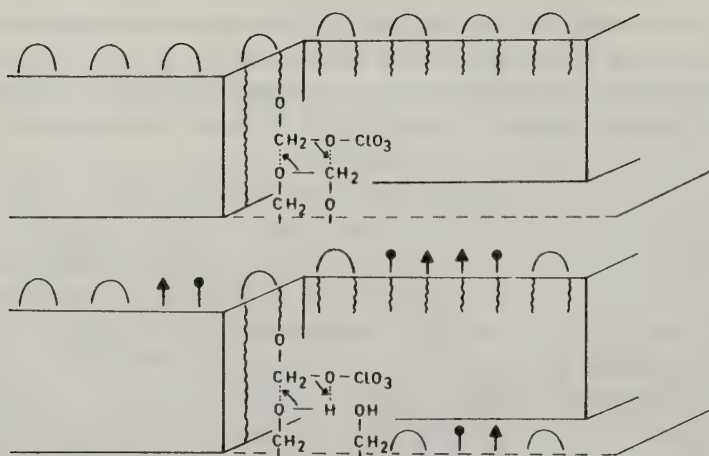


Abb. 3.5-b. Kristallwachstum unter Beteiligung von Kettenfalten durch Perchlorsäureesterendgruppen.

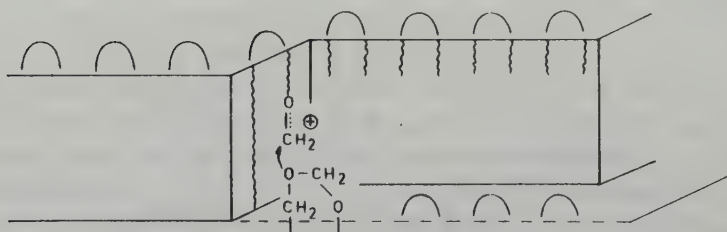


Abb. 3.6. Kristallwachstum durch Transfer des kationisch aktiven Kettenendes entlang der Wachstumsfront durch intermolekulare-Transacetalisierungsreaktion. Der Perchloratgegenion ist aus zeichnerischen Gründen weggelassen.

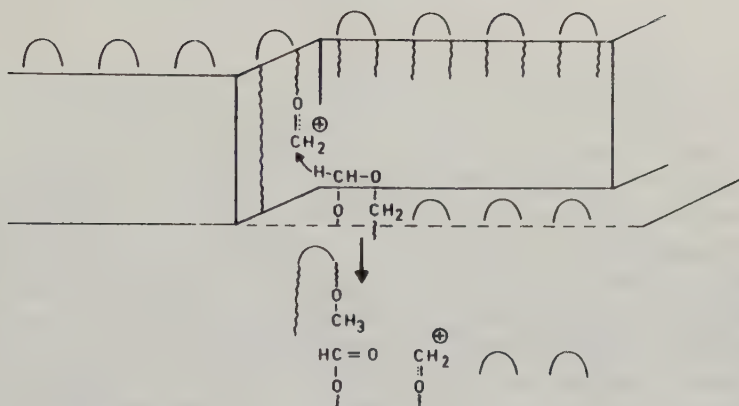


Abb. 3.7. Kristallwachstum durch Transfer des kationisch aktiven Kettenendes entlang der Wachstumsfront. Hierbei werden "tote" Kettenenden als Defektstellen im Gitter eingebaut.

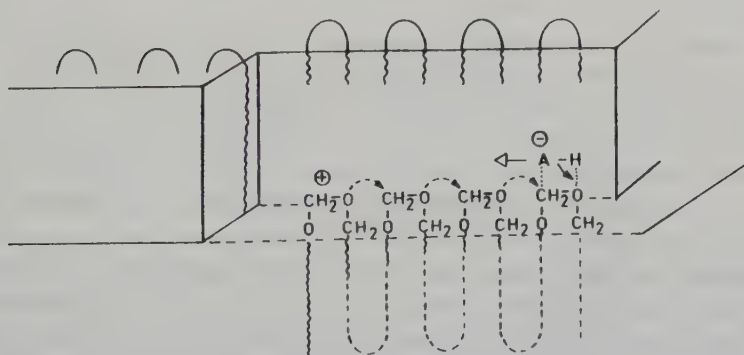


Abb. 3.8. Bildung eines aktiven Kettenendes in Kinkstellung durch eine intramolekulare Transacetalisierungsreaktion.

4. COPOLYMERISATION VON TRIOXAN MIT 1,3-DIOXEPAN IN METHYLEN-CHLORID (CH_2Cl_2) UND MIT BORTRI-FLUORIDÄTHERAT ALS KATALYSATOR

4.1 Probenherstellung und Charakterisierung

Die Copolymerisation von Trioxan und 1,3-Dioxepan wurde in Dichlormethan (CH_2Cl_2) als Lösungsmittel und mit 0,1 Mol % (bezogen auf TOX) Bortrifluoridätherat ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) als Katalysator bei 30°C durchgeführt. Die Konzentrationen von Trioxan lagen zwischen 2,2 und 2,5 Mol/l. Die Trioxan-Konzentrationen wurden so gewählt, um eine hohe Ausbeute zu bekommen.

Bei der Copolymerisation entsteht in Lösung zunächst ein lösliches Präpolymeres mit hohem Oxybutylgehalt. Durch Transacetalisierung mit Homopolymerem oder Depolymerisations-Polymerisation wandelt es sich zu einem Polymeren mit statistischer Verteilung der Oxybutylengruppen um ^{9,10}). Da die Zeit bis zur Trübung des Ansatzes bei der Homopolymerisation kürzer ist, wurde zuerst Trioxan anpolymerisiert und beim Auftreten einer leichten Trübung das Comonomere zugegeben ¹²⁾.

Die Reaktion wurde nach 12 bis 15 Tagen mit einer methanolischen Triäthylaminlösung abgebrochen, nachdem das thermodynamische Gleichgewicht der Comonomer- und Kristallitdickenverteilung erreicht war. Der Endzustand soll unabhängig von der Art der Ausgangsprodukte sein; so ist diese Reaktion nicht kinetisch, sondern thermodynamisch kontrolliert. Das würde bedeuten, daß die Copolymerisation von POM mit 1,3-Dioxepan oder Trioxan mit Poly-1,3-Dioxepan oder Trioxan mit 1,3-Dioxepan zu den gleichen Endprodukten führen muß, wie in der Copolymerisation von TOX mit 1,3-Dioxolan gezeigt wurde ⁶⁷⁾. Die Initiatorkonzentrationen wurden so gewählt, daß Molekulargewichte von über 20 000 zu erwarten waren, um die Endgruppenkonzentrationen gering zu halten. Die Ergebnisse der Copolymerisation sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

4.2 Zusammensetzung der Copolymeren

4.2.1 Copolymerisationsdiagramm

Die Copolymerisationsdiagramme für jeweils konstante Trioxan-Konzentrationen sind in der Abb. 4.1 dargestellt. Diese Abbildung gibt den Zusammenhang zwischen der 1,3-Dioxepan (BDF)-Konzentration im Reaktionsansatz und im Copolymeren für Trioxananfangskonzentrationen von ca. 2,5 Mol/l in Dichlormethan.

Bis zu einem Anteil von 30 % an Comonomerem im Ausgangsgemisch fiel das Polymere direkt als kristallines Pulver aus, bei über 30 % wurde lösliches Copolymeres gebildet, deren Herstellung und Charakterisierung für diese Arbeit nicht interessant war.

Aus der Abb. 4.1 erkennt man, daß die Kurve sehr stark von der 45° Kurve (ideale azeotrope Copolymerisation) abweicht. Daher war es trotz einer Konzentration von 30 Mol % im Ansatz nicht möglich, ein Copolymeres mit mehr als 4 Mol % an 1,3-Dioxepan zu synthetisieren, um voll kristalline Copolymere zu bekommen. Man beobachtet, daß bei kleinen Comonomeranteilen ein bevorzugter Einbau stattfindet, und bei einer Konzentration zwischen 15 und 30 Mol % von 1,3-Dioxepan in Monomergemisch der Gehalt an Comonomer im Polymeren ganz gering (zwischen 3 und 4 Mol %) zunimmt. Die Comonomergehalte der Copolymeren wurden gaschromatographisch bestimmt und die Auswertung durch Elementaranalyse ergänzt.

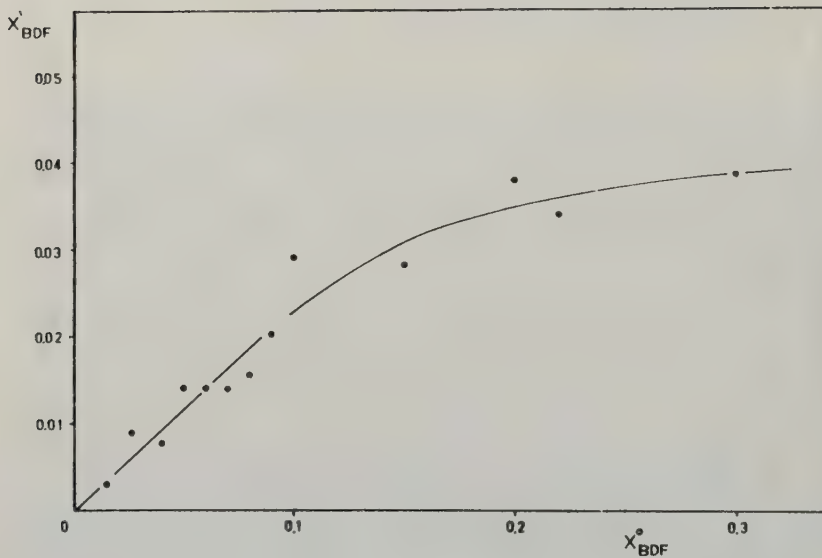


Abb. 4.1. Copolymerisationsdiagramm von Trioxan mit 1,3-Dioxepan (BDF) in CH_2Cl_2 bei 30°C .

X_{BDF}^O : Molenbruch von 1,3-Dioxepan (BDF)
in der Ausgangsmischung

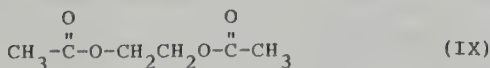
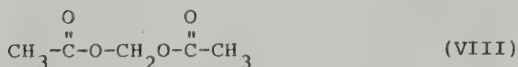
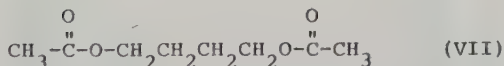
X_{BDF}^I : Molenbruch von 1,3-Dioxepan (BDF)
im kristallinen Polymeren

4.3 Charakterisierung der Copolymeren

4.3.1 Analyse der Oxybutylen-Copolymeren mittels gas-chromatographischer Analyse

Die Zusammensetzung der Copolymeren wurde gaschromatographisch ermittelt. Als brauchbar erwies sich eine Methode von R. Fischer ⁸³⁾. In TOX-1,3-Dioxepan Copolymeren eingebauten Oxybutylen wird dabei durch Umsetzung mit einem Essigsäureanhydrid (VI)-Perchlorsäure-Gemisch in 1,4-Butandiol-diacetat (BDA, VII) übergeführt, das gas-chromatographisch bestimmt wurde.

Diese Methode wurde ergänzt durch die Bestimmung des oxymethylenanteils als Oxymethylendiacetat (FDA, VIII); Äthylenglykoldiacetat (GDA, IX) wurde als innerer Standard ⁶⁷⁾ verwendet.



Zur Eichung wurde zu verschiedenen FDA/BDA Mischungen 0.6 ml Essigsäureanhydrid und je 1 ml Standardlösung (2,4 mg GDA/ml CH_2Cl_2) zugegeben.

Die Konzentrationen der Diacetate wurden danach durch Verdünnung mit Methylenchlorid (CH_2Cl_2) so eingestellt, daß die gaschromatographischen Bandengut auswertbar wurden. (Die FDA

Menge lag zwischen 3 und 51 mg und BDA zwischen 0 und 34 mg).

Zuerst wurden die Eichsubstanzen aus den entsprechenden Diolen und Paraformaldehyd mit Schwefelsäure als Katalysator synthetisiert.

Jeweils 0.1 μ l dieser Lösungen wurden gaschromatographiert und die Peakfläche nach der Methode Höhe $\times$ Halbswertsbreite ausgemessen. Für die Eichkurve wurden die Flächenquotienten $Q = \text{FDA}/\text{GDA}$ und $Q = \text{BDA}/\text{GDA}$ unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit gegen die bekannte Einwaage FDA und BDA aufgetragen (Abb. 4.2).

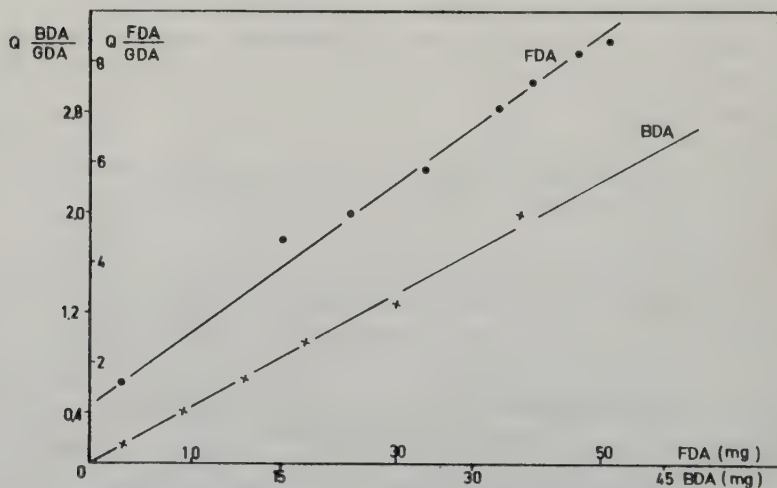


Abb. 4.2. Eichkurve für GC-Analyse der Copolymerzusammensetzung.

Tests mit den Probenlösungen (CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, Ac_2O , FDA, GDA und BDA) ergaben, daß für die gaschromatographische Analyse der Ansätze eine "10 % SE-30/M-P" Säule von 1 Meter Länge gut geeignet ist. Eine gute Auftrennung der Substanzen

wird durch ein lineares Temperaturprogramm der Säulentemperatur von 80° - 175°C bei einer Aufheizrate von $8^{\circ}/\text{min}$ erreicht. Die Abweichungen für FDA liegen in der Fehlerbreite der Gaschromatographie, die weniger als $\pm 5\%$ beträgt. Ein typisches Gaschromatogramm einer Eichmischung sowie eines aufgeschlossenen Copolymeren ist in Abb. 4.3-a und b dargestellt. Der Oxybutylengehalt der Copolymeren ist in den Tabellen 4.1 angegeben.

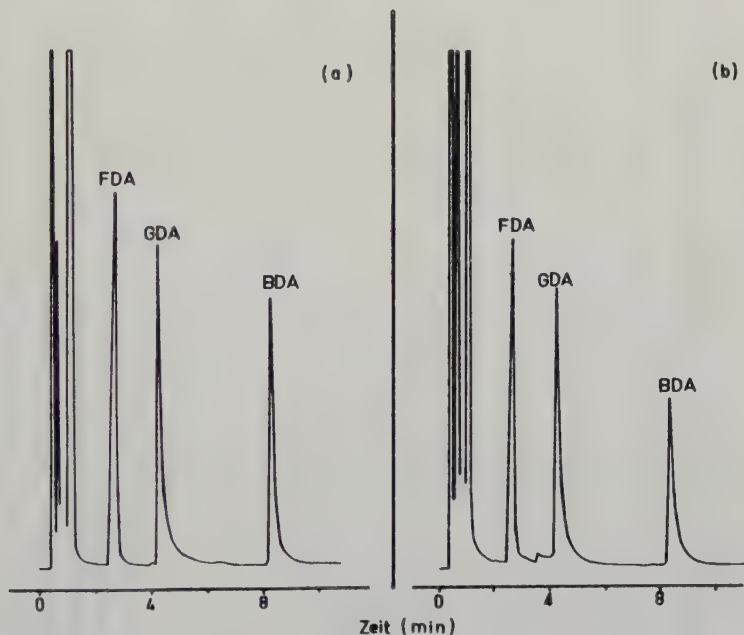


Abb. 4.3-a.

Gaschromatogramm
einer Eichmischung

1. Peak: CH_2Cl_2
2. Peak: Essigsäure
3. Peak: Ac_2O

Abb. 4.3-b.

Gaschromatogramm eines mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HClO}_4$ aufgeschlossenen Trioxan-1,3-Dioxepan Copolymeren mit 2.84 % Oxybutylengruppen (Probe: B₁-3)

Tabelle 4.1

Copolymerisation von Trioxan (TOX) und 1,3-Dioxepan (BDF) in Methylchlorid (CH_2Cl_2) bei 30°C mit BF_3 -Ätherat als Initiator (I) und Charakterisierung der Copolymeren.

Probe	Ansatz (Mol/l)		Poly.-Zeit (Tage)	Umsatz ^{*)} (%)	$X^{\text{O}}_{\text{BDF}}$	X_{OB}	X'_{BDF}	25°C	
	TOX	BDF						$[\eta]$ (cm^3/g)	$M_v^{***})$
B_2-3	2.46	0.04	2.48	12	50.8	0.015	0.003	48.7	12100
B_3-1	2.45	0.07	2.47	12	88.5	0.026	0.009	106.7	31100
B_2-5	2.44	0.10	2.46	12	21.8	0.040	0.008	45.3	11100
B_1-2	2.44	0.13	2.46	15	81.9	0.050	0.014	138.5	50200
B_2-7	2.43	0.16	2.45	12	81.4	0.060	0.014	33.0	7000
B_2-8	2.42	0.18	2.44	12	17.6	0.070	0.014	59.2	15600
B_2-9	2.41	0.21	2.43	12	14.9	0.080	0.015	57.7	15200

$X^{\text{O}}_{\text{BDF}}$: Molenbruch von 1,3-Dioxepan (BDF) in der Ausgangsmischung bez. auf die Summe von Monomerem und Comonomerem.

X_{OB} : Molenbruch von Oxybutylengruppen im Copolymeren bezogen auf $-\text{CH}_2\text{O}-$.

X'_{BDF} : Molenbruch von 1,3-Dioxepan (BDF) im kristallinen Polymeren.

^{*)} : Umsatz in Gew % bez. auf Summe der Monomeren.

^{***)} : M_v viskosimetrisch bestimmt in Hexafluoracetonesquihydrat.

Tabelle 4.1 (Fortsetzung)

Probe	Ansatz (Mol/l)			Poly.-Zeit (Tage)	Umsatz ^{*)} (%)	25°C			M _V ^{***)}
	TOX	BDF	I x 10 ⁻³			X ^o BDF	X _{OB}	X' BDF	
B ₃ -4	2.41	0.24	2.43	12	55.3	0.090	0.020	0.020	125.7 44100
B ₁ -3	2.40	0.27	2.42	15	62.5	0.100	0.028	0.029	57.4 15300
B ₃ -5	2.39	0.33	2.41	12	47.0	0.120	0.038	0.039	89.2 27700
B ₃ -6	2.36	0.42	2.38	12	45.0	0.150	0.027	0.028	
B ₃ -7	2.33	0.55	2.35	12	32.5	0.190	0.040	0.042	160.5 61300
B ₁ -4	2.32	0.58	2.34	15	48.2	0.200	0.037	0.038	94.1 29800
B ₃ -8	2.30	0.65	2.32	12	28.2	0.220	0.034	0.034	184.6 74100
B ₃ -9	2.27	0.79	2.29	12	17.8	0.260	0.047	0.049	
B ₃ -10	2.25	0.87	2.27	12	5.1	0.280	0.052	0.055	
B ₁ -5	2.23	0.95	2.25	15	37.6	0.300	0.037	0.039	119.2 41000

4.3.2 Elementaranalyse

Die Ergebnisse aus der gaschromatischen Analyse des Cobau-
steingehalts wurden mittels Elementaranalyse überprüft.
Hierzu läßt sich der Molenbruch als Funktion des Kohlen-
stoff- bzw. Wasserstoffgehalts der Probe ausrechnen. Der
Gehalt an Kohlenstoff ist:

$$\% C = \frac{12 n_{OM} + 48 m_{OB}}{30 n_{OM} + 72 m_{OB}} \times 100 \quad (\text{Gl. 4.1})$$

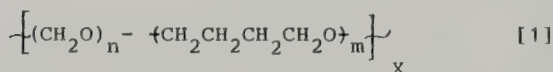
dabei ist n, m: Zahl der Bausteine

72, 30, 48, 12 : Molekulargewichte, bzw.

Kohlenstoffanteil im Cobaustein.

Aus der Comonomereinheit [1] definiert man OB als -

- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - und OM als - CH_2O -



Der Molenbruch ist definiert als:

$$x_{OB} = \frac{m_{OB}}{m_{OB} + n_{OM}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Durch Kombination der Gl. 4.1 und der Gl. 4.2 erhält man:

$$\% C = \frac{48 - 12 + \frac{12}{x_{OB}}}{72 - 30 + \frac{30}{x_{OB}}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

bzw.:

$$X_{OB} = \frac{15 \cdot C(\%) - 600}{1800 - 21 \cdot C(\%)} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Analog ergibt sich für den Gehalt an Wasserstoff:

$$\% H = \frac{8 - 2 + \frac{2}{X_{OB}}}{72 - 30 + \frac{30}{X_{OB}}} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

dabei ist 2 und 8: Wasserstoffanteil im Cobaustein,
bzw.:

$$X_{OB} = \frac{15 \cdot H(\%) - 100}{300 - 21 \cdot H(\%)} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Mit Gl. 4.4 wurden für sieben Proben die Molenbrüche ausgerechnet und in Tabelle 4.2 mit denen aus der Gaschromatographie ermittelten verglichen:

Tabelle 4.2

Analyse der Copolymeren mittels Elementaranalyse.

Probe	Molenbruch aus der GC	Analysenwerte		Molenbruch aus der Elementaranalyse
	X_{OB}	% H	% C	X_{OB}
B ₂ -3	0.003	6.71	40.14	0.002
B ₃ -1	0.009	6.76	40.53	0.008
B ₂ -8	0.014	6.92	41.06	0.017
B ₃ -6	0.027	7.12	41.94	0.032
B ₁ -3	0.028	6.82	41.73	0.028
B ₃ -5	0.038	7.12	41.84	0.030
B ₃ -7	0.040	7.12	42.43	0.040

Bei der Bestimmung des Molenbruchs aus dem Kohlenstoffanteil weichen die Ergebnisse aus beiden Methoden für die Proben B₁-3, B₃-1 und B₃-7 innerhalb der erwarteten Genauigkeit von $\pm 10\%$ ab.

4.4 Bestimmung der Molekulargewichte.

Viskositätsmessungen in Hexafluoraceton-
Sesquihydrat (HFAS)

Copolymere mit weniger als 4.5 % Oxybutylenbausteinen wurden nach der von L. Höhr et al.⁴⁹⁾ für POM ausgearbeiteten Methode viskosimetriert. Die Viskositäts-Molekulargewichts-Beziehung (s. Gl. 2.4, Abschnitt 2.4.1) wurde für das Homopolymere abgeleitet. Man wendet dieselbe Beziehung für die Bestimmungen der Molekulargewichte der Copolymeren an, da durch den geringen Gehalt von Cobausteinen keine wesentlichen Abweichungen in der Steifheit der Moleküle auftreten sollten und die so berechneten MG nicht stark von den tatsächlichen abweichen dürfen; nur bei höheren Oxybutylengehalten muß mit einem größeren Fehler gerechnet werden.

Die so erhaltenen Viskositätsmittel der Molekulargewichte der synthetisierten Copolymeren lagen zwischen 7000 und 75000 (Tabelle 4.1), so daß Endgruppeneinflüsse auf die physikalischen Eigenschaften vernachlässigt werden können.

5. Physikalische Eigenschaften der Copolymeren

5.1 Das Schmelzverhalten

5.1.1 Vorbemerkungen

Statistische Copolymere können bis zu einem Cobausteingehalt von ca. 10 % ebenfalls kristallisieren, wenn sie eine das Kristallgitter bestimmende Komponente in großem Überschuß enthalten.

Die Kristallisation von statistischen Copolymeren wurde theoretisch unter Verwendung des Fransenmizellenmodells³⁴⁾ mit Hilfe der Gleichgewichtsthermodynamik behandelt, deren Anwendung auf Hochpolymere ($MG > 10^3 - 10^4$) jedoch wegen der zu langsamen Gleichgewichtseinstellung problematisch war. Später wurde das Modell der Fransenmizellen durch das "Zwei-Phasen-Modell" abgelöst, nach dem die teilkristallinen Polymeren aus diskreten kristallinen und amorphen Phasen bestehen sollen. Dieses Modell beruht u.a. auf der experimentellen Tatsache, daß man bei Kristallisation aus verdünnten Lösungen lamellare Kristalle von ca. 100 bis 200 Ångström Dicke erhält, in denen die Molekülketten gefalten vorliegen. An diesen sogenannten Einkristallen wurden viele wertvolle Einsichten in die Struktur von teilkristallinen Polymeren gewonnen^{85,86,87)}. Für die Verteilung der Cobausteine im Copolymeren gibt es zwei Modelle: Nach Flory²⁷⁾ befindet sich der nicht kristallisationsfähige Cobaustein (B-Einheiten) zusammen mit A-Einheiten nur in der amorphen Deckschicht, während die kristalline Phase ausschließlich aus A-Einheiten besteht und sich mit der amorphen Phase in einem metastabilen Gleichgewicht befindet (Abb. 5.1-a). (Comonomer Ausschluß Modell). Nach der Theorie von Flory²⁷⁾, Kilian^{28,88)} und Baur^{29,89,90)} vermischen sich beim Schmelzen die Polymersegmente und verursachen eine Mischungsentropie, aus der sich die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Zusammensetzung

errechnen läßt. Daraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Sequenzlängenverteilung, Kristallisationsgrad und Schmelzpunkt der Copolymeren.

Der Schmelzpunkt T_m eines statistischen Copolymeren mit dem Molenbruch X_B und B-Einheiten zeigt jedoch unabhängig von zugrundeliegenden Modellen für lamellare Faltkristalle der Kristallitdicke (l) und Oberflächenenergie σ_e die folgende Abhängigkeit ⁹¹⁾ (Gl. 5.1).

$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - A \cdot X_B - \frac{2 \sigma_e}{\Delta H_m^0 \cdot l \cdot \rho} \right) \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Für den Fall des Flory'schen Modells ergibt sich die Konstante A zu

$$A = \frac{RT_m}{\Delta H_m^0}$$

wobei ΔH_m^0 : Schmelzenthalpie eines unendlich ausgedehnten, perfekten Kristalls aus A-Einheiten

R : Gas Konstante.

Untersuchungen mittels RKWS an teilkristallinen Copolymeren des Äthylens haben jedoch gezeigt, daß die Comonomereinheiten in das Gitter des Homopolymeren eingeschlossen sind ^{92,93)}. Dies wird beim Modell von Eby et al. ^{91,94,95)} berücksichtigt. Hier ist der Cobaustein in der amorphen und kristallinen Phase gleichmäßig verteilt, und die nicht kristallisationsfähigen B-Einheiten verursachen Defekte im Kristall. Die kristalline Phase dieses Zwei-Phasen-Systems ist eine feste Lösung von A- und B-Einheiten und beide Phasen haben dieselbe Zusammensetzung (Comonomer Einschluß Modell) (Abb. 5.1-b). Nach diesem Modell ist die Konstante A in der Gleichung 5.1:

$$A = \frac{\Delta H_D}{\Delta H_m^0}$$

wobei ΔH_D die Defektenthalpie pro B-Einheiten ist. Ein völliger Ausschluß der B-Einheiten aus dem kristallinen Bereich ist entropisch ungünstig, während ein gleichmäßiger Einbau der B-Einheiten in die kristalline Phase energetisch ungünstig ist ⁹⁶⁾. Beide Modelle wurden auf Grund der Annahme, daß die Kristallisation thermodynamisch kontrolliert wird, aufgestellt. Helfand und Lauritzen ⁹⁷⁾ vertreten jedoch die Meinung, daß bei der Kristallisation von Copolymeren mit A- und B-Einheiten keine Gleichgewichtszusammensetzung erreicht werden kann, und der B-Gehalt des Kristallinen somit kinetisch bestimmt sein sollte.

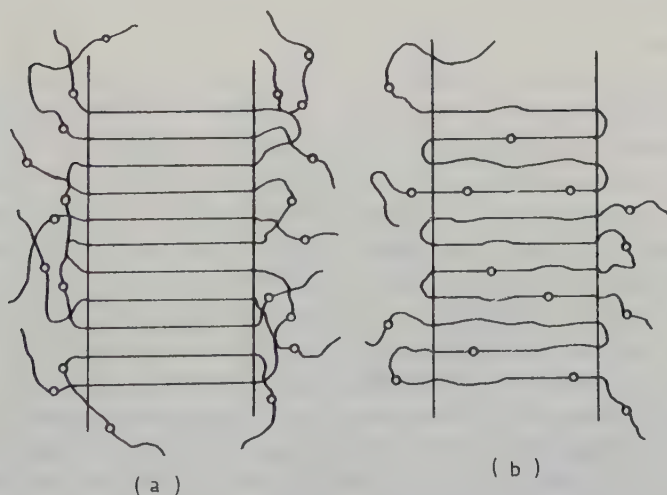


Abb. 5.1. Zwei extreme Möglichkeiten der Comonomerverteilung in einem kristallisierbaren Copolymeren.
(a) Comonomer Ausschluß Modell
(b) Comonomer Einschluß Modell.

Untersuchungen an Copolymeren des Polyoxymethylens und an chloriertem Polyäthylen ⁹⁸⁾ bestätigen weiterhin, daß die von Flory bzw. Eby betrachteten Modelle lediglich Grenzfälle darstellen, die bei reellen Copolymeren kaum auftreten ⁹⁹⁾. Quantitativ zeigen die Copolymeren folgende generelle Unterschiede im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren mit vergleichbarer Gitterstruktur, wie man aus den Copolymeren des Trioxans mit cyclischen Acetalen lernen kann ^{30,31,100)}:

1. Niedrigere Schmelzpunkte, Schmelzenthalpie, Schmelzentropie und Kristallisationstemperaturen.
2. Gitteraufweitung durch Einbau von Comonomeren als Störzentren.
3. Niedrigere Dichte.

Die gestrecktkettigen Copolymeren aus TOX und 1,3-Dioxepan haben keine amorphen Bereiche und verhalten sich als eine ideale feste Lösung von $(\text{CH}_2)_4$ O-Einheiten im Kristall aus $-\text{CH}_2\text{O}-$ Einheiten, bis ein Molenbruch von $X_{\text{OB}} = 0.04$ erreicht ist. Man kann also erwarten, daß ihre Eigenschaften linear vom Molenbruch an Fremdbausteinen abhängen.

Die $-(\text{CH}_2)_4$ O-Einheiten verteilen sich statistisch im Kristallgitter von $-\text{CH}_2$ O-Einheiten ^{9,10)}.

Da diese kristallinen Copolymere keine amorphen Bereiche haben, kann man direkt die thermodynamischen Eigenschaften der kristallinen Phase bestimmen. Früher konnten diese Eigenschaften nur in teilkristallinen Copolymeren gemessen werden, da noch keine gestrecktkettigen Kristalle zur Verfügung standen. Da aber die Comonomerverteilung zwischen kristallinen und amorphen Bereichen im allgemeinen unbekannt ist ^{91, 97, 101)}, ist eine quantitative Auswertung meist nicht möglich.

Die thermodynamischen Eigenschaften wie Schmelztemperatur (T_m), Schmelzwärme (ΔH_m), Schmelzentropie (ΔS_m), Dichte (ρ) und andere physikalische Eigenschaften hängen von der Art des Cobausteins ab.

5.1.2 Schmelzkurven der Copolymeren aus TOX und 1,3-Dioxepan

Die Schmelzkurven wurden mit einem Differential-Scanning-Calorimeter der Firma Perkin-Elmer (DSC-2) erhalten. Abb. 5.2 zeigt die Schmelzkurven einiger Copolymerer für gestrecktkettige Proben. Die Kurven wurden auf gleiche Einwaage normiert, die Heizrate betrug $20^{\circ}/\text{min}$ für die Messungen der Schmelzpunkte und $80^{\circ}/\text{min}$ für die Messungen der Schmelzenthalpie.

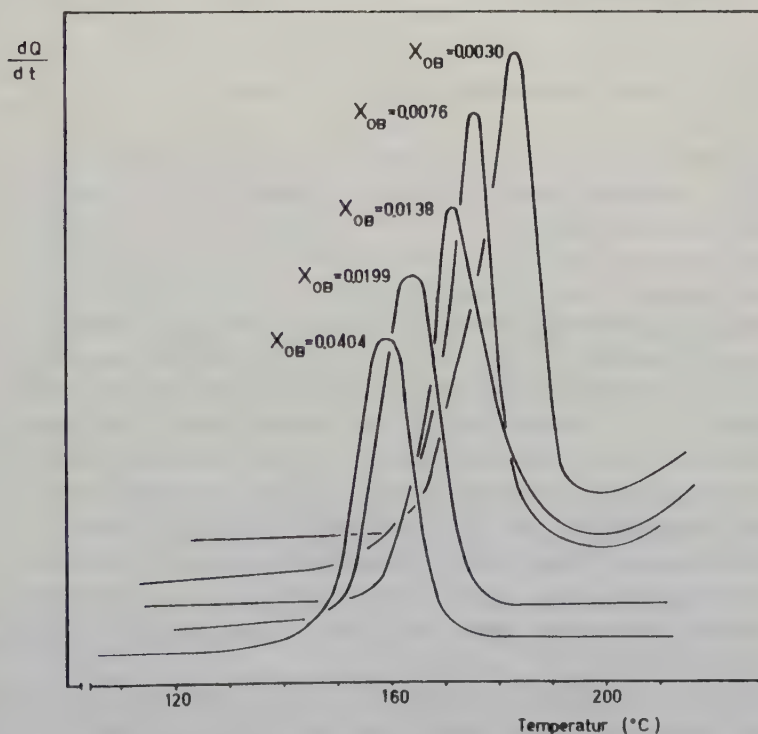


Abb. 5.2. Schmelzkurven gestrecktkettiger POM-OB-Copolymerer. Aufheizrate $30^{\circ}/\text{min}$. Einwaage normiert auf 1 mg. X_{OB} = Molenbruch des Oxybutylens.

Die Polymeren zeigen schmale Schmelzbereiche, die Halbwertsbreiten der Schmelzpeaks betragen 3 bis 6°C.

Abb. 5.2 läßt sowohl eine Abnahme der Schmelztemperatur mit steigendem Molenbruch des Oxybutylens (X_{OB}), als auch eine Abnahme der Schmelzwärme erkennen. Außerdem nimmt der thermische Abbau mit zunehmendem Comonomergehalt ab. (Der thermische Abbau von POM ist eine endotherme Reaktion. Man erkennt ihn am Ansteigen der Basislinie). Die Ergebnisse des Schmelzverhaltens und der Dichte der TOX - 1,3 - Dioxepan - Copolymeren sind in der Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

5.1.3 Schmelztemperaturen der Copolymeren

Die Schmelztemperaturen können mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ angegeben werden. Der Schmelzpunkt (T_m), definiert für das Peakmaximum^{59, 62, 63}), nimmt zunächst mit zunehmendem Molenbruch des Cobausteins bis $X_{OB} = 0.02$ linear ab. Dieses Schmelzverhalten wird für eine ideale feste Lösung von Comonomereinheiten in der Matrix des Homopolymeren erwartet⁹¹⁾ und reicht bis zu einem Cobausteingehalt von 4 Mol %. Man findet jedoch ein Plateau bei 160°C (Abb. 5.3) in dessen Bereich die Schmelztemperatur unabhängig von der Zusammensetzung ist. Bei anderen POM-Copolymeren mit cyclischen Acetalen ergibt sich der auffallende Befund, daß die Copolymeren mit 1,3-Dioxolan, 1,3-Propandiol und 1,3,6-Trioxocan-Bausteinen nach einer anfänglichen steil abfallenden Geraden alle in dasselbe Plateau übergehen, jedoch bei jeweils verschiedenen Cobausteinteilen³¹⁾.

Eine befriedigende Erklärung für dieses Phänomen steht bisher aus. Fest steht jedoch, daß auch im Bereich des Plateaus das normale Polyoxymethylengitter vorliegt. Man darf daher vermuten, daß bei den Konzentrationen an Cobausteinen, bei denen das Plateau auftritt, eine gegenseitige Kompensation

von Defekthalpie und Defektentropie zu der beobachteten Konstanz des Schmelzpunktes führt.

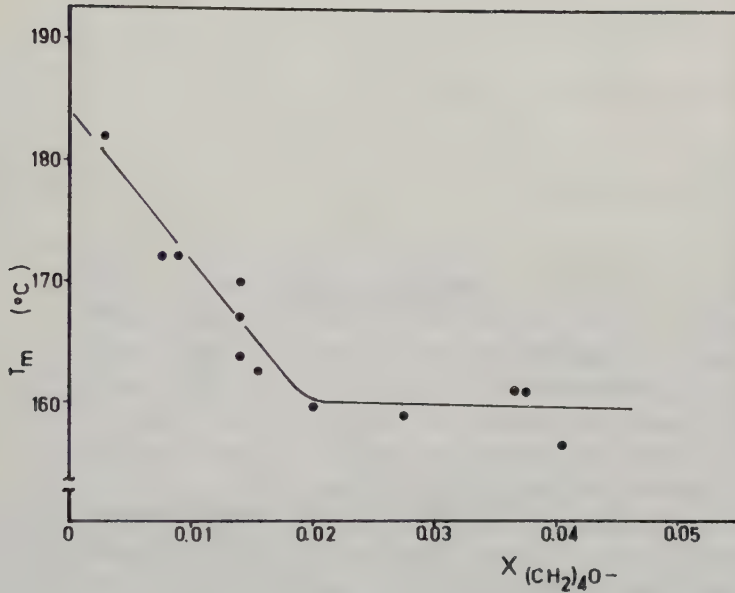


Abb. 5.3. Schmelztemperatur von POM-OB-Copolymeren in Abhängigkeit des Molenbruchs des Cobasteines.

Wenn die Polymeren aus der Schmelze oder aus einer Lösung umkristallisiert werden, bekommt man Faltkristalle, die eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 5 - 20°C zeigen, da der Schmelzpunkt nach der Thomson-Gleichung (s. Abschnitt 5.1.9) mit abnehmender Kristallitdicke abnimmt, und sich außerdem der Molenbruch der Cobasteine in der kristallinen Phase zugunsten der amorphen Phase verringert.

Die Daten der gestrecktkettigen Kristalle werden im Sinne

der Theorie von Eby ⁹¹⁾ ausgewertet, die das Schmelzen von Copolymerkristallen beschreibt, und zwar in dem Bereich, in dem der Schmelzpunkt linear vom Molenbruch abhängt. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$T_m (X_{OB}) = 457 (1 - 2.77 X_{OB}) \quad (K) \quad (Gl. 5.2)$$

für den Bereich $0 \leq X_{OB} \leq 0.02$

5.1.4 Schmelzwärmen

Da in unserem System vollständig kristalline Copolymere vorliegen, läßt sich die Schmelzwärme des vollkristallinen Copolymeren direkt aus der Peakfläche bestimmen. Dabei ist es schwierig, eine Basislinie zu finden, da der thermische Abbau die Grundlinie ansteigen läßt. Es hat sich gezeigt, daß bei geringen Abweichungen der Basislinie eine lineare Extrapolation keine größeren Fehler als etwa 4 % bewirkt und somit im Rahmen des Meßfehlers zulässig ist.

Um den Abbau möglichst gering zu halten, wurde deshalb die Schmelzenthalpie bei einer Heizrate von 80°C/min gemessen. Damit war eine gute Abtrennung des Schmelzvorgangs vom Abbau der Copolymeren möglich. Da aber auch bei hohen Heizraten Polymere mit geringem Cibausteingehalt einen Abbau aufwiesen, wurden Kurve und Basislinie gemäß (Abb. 5.4) extrapoliert ¹⁰⁰⁾, und sowohl die Fläche zwischen Kurve und Linie A als auch zwischen Kurve und Linie B mit einem Planimeter gemessen und die Ergebnisse verglichen.

Als Eichsubstanz für die Bestimmung der Schmelzwärme wurde Indium verwendet ($\Delta h_{In} = 28.46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). Die Schmelzwärme kann mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ angegeben werden. Die Abbildung 5.4 zeigt die DSC-Kurve der Probe B₂-8 die 1,38 Mol % von $(\text{CH}_2)_4$ O-Einheiten enthält.

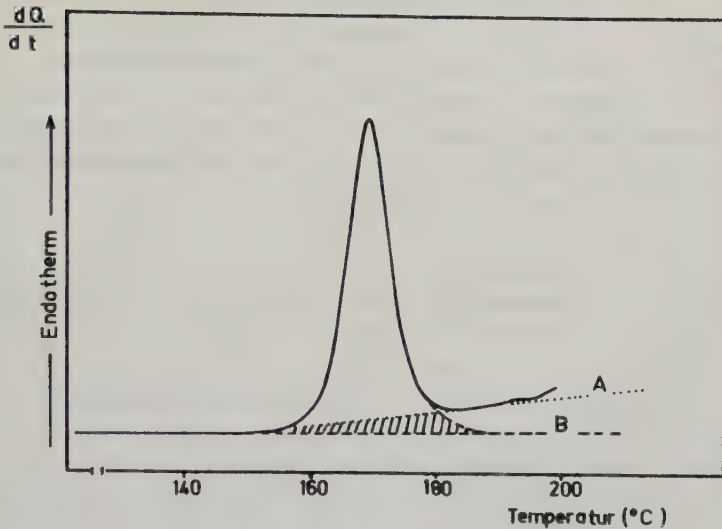


Abb. 5.4. Schmelzverhalten der Probe B₂-8.

$$x_{OB} = 0.014$$

Der Einfluß der Wärmekapazität beim Schmelzvorgang ist dagegen wesentlich kleiner als der Fehler, der durch den thermischen Abbau entsteht und kann daher vernachlässigt werden. Durch eine lineare Extrapolation der Basislinie (Linie B) wurde die Schmelzenthalpie aus der Peakfläche gemessen. Mittels dieser Methode wurde $\Delta h_m = 264,88 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ für die Probe B₂-8 bestimmt. Wenn man voraussetzt, daß der Abbau sofort mit der Schmelze beginnt und wenn die Basislinie wie die Linie A gezeichnet ist, wird ein Wert von $\Delta h_m = 229,65 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ aus der Peakfläche abgeleitet. Bei einer Abtrennung des Peaks nach der Linie A in Abb. 5.4 entstehen Schmelzwärmen, die von der Aufheizgeschwindigkeit abhängen, so daß Δh_m mit zunehmenden Aufheizraten zunimmt. Wenn die Basislinie nach

der Linie B gezeichnet wird, sind die Ergebnisse unabhängig von der Heizrate. Die Unterschiede zwischen diesen Ergebnissen aus den beiden Methoden nehmen bei kleinen Comonomergehalten zu, weil die thermische Stabilität der Copolymeren abnimmt.

Die Schmelzwärme der gestrecktkettigen Proben ist in Abb. 5.5 als Funktion des Oxybutylengehaltes nach beiden Methoden aufgetragen.

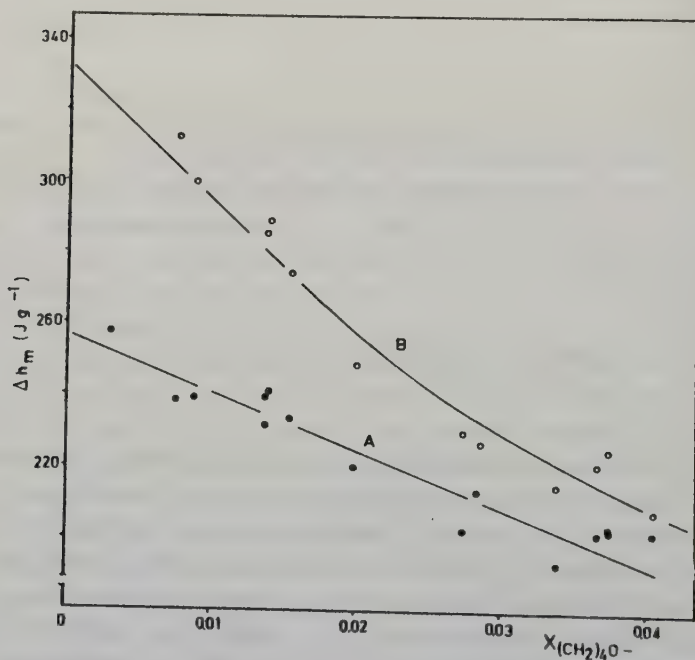


Abb. 5.5. Schmelzwärme der Copolymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Cobausteins mittels Extrapolation der Basislinie in der Schmelzkurve nach Methode A und B.

Hier findet man für $X_{OB} \leq 0.04$ aus der Kurve A eine lineare Abhängigkeit. Der aus der Kurve A bestimmte Wert $\Delta h_m^0 = 256,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ für reines POM ist jedoch aufgrund der oben erläuterten experimentellen Gegebenheiten falsch, da der unvermeidliche thermische Abbau während des Schmelzens nicht berücksichtigt wurde. Wenn dieser Beitrag korrekt berücksichtigt wird, erhält man die Kurve B. Extrapolation zu $X_{OB} = 0$ ergibt nun den richtigen Wert für $\Delta h_m^0 = 330 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Dieses Ergebnis liegt in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das Wilski für das Homopolymere aus Messungen der spezifischen Wärme von teilkristallinen Proben gefunden hat ($325 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) ¹⁰²). Ein anderer Autor hat $315 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ für die Schmelzenthalpie von Polyoxymethylen gefunden ¹⁰³). Die Werte, die nach der Methode B erhalten wurden, sind 10 - 15 % höher als die Werte der ersten Methode. Andere Autoren haben für das Homopolymere eine Schmelzwärme von $254 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ und $250 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt ^{104, 105}).

5.1.5 Die Defektenthalpie aus der Schmelzwärme

Die Defektenthalpie ist die pro Mol Cobaustein verursachte Enthalpieabnahme vom Wert für das Homopolymere. Um sie zu berechnen, müssen die gemessenen Schmelzenthalpien Δh (pro Gramm Copolymeres) in die molaren Schmelzenthalpien ΔH_m umgerechnet werden.

$$\Delta H_m = \frac{\Delta h_m}{\eta_{OM}} \quad [\text{J/Mol}_{\text{CH}_2\text{O}}] \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Die Molzahl η_{OM} errechnet sich nach Gl. 5.4. Dabei ergibt sich mit 30 für das MG von $-\text{CH}_2\text{O}-$ (OM) und 72 von $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$ (OB).

$$\eta_{OM} = \frac{1 - X_{OB}}{30 + (72-30)X_{OB}} \quad (Gl. 5.4)$$

Aus den Gleichungen 5.3 und 5.4 erhält man:

$$\Delta H_m = \frac{\Delta h_m \times (30+42 X_{OB})}{1 - X_{OB}} \quad (J/Mol_{CH_2O-}) \quad (Gl. 5.5)$$

Die auf diese Weise berechneten Schmelzenthalpien sind in Abb. 5.6 gegen den Molenbruch für $X_{OB} \leq 0.04$ aufgetragen.

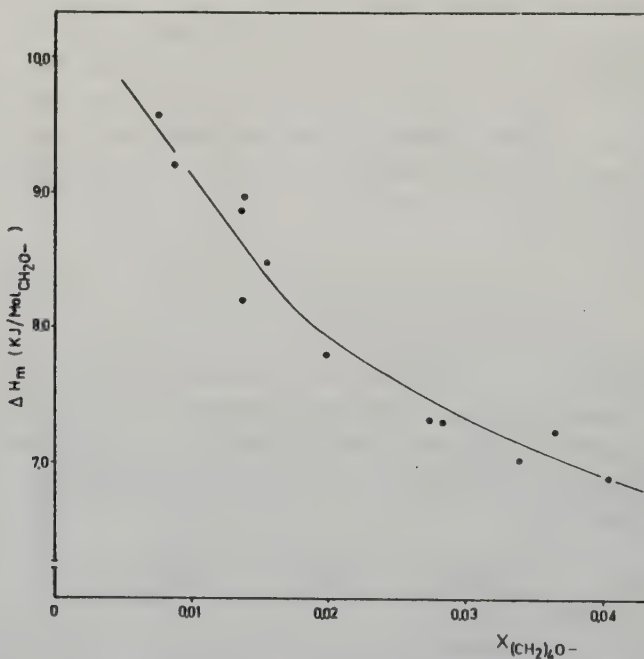


Abb. 5.6. Schmelzenthalpie pro Mol CH_2O- (ΔH_m) in Abhängigkeit vom Molenbruch X_{OB} der Copolymeren.

Da die Copolymeren vollständig kristallin sind, zeigt die Abb. 5.6 die ideale Schmelzenthalpie in Abhängigkeit vom Comonomergehalt, und man kann sie verwenden um die Kristallinität von teilkristallinen Copolymeren mittels der DSC-Methode zu bestimmen, sofern der Cobaustein in der kristallinen und der amorphen Phase gleich verteilt ist. Die Erniedrigung der Schmelzenthalpie ergibt sich aus der Einführung von Defekten in das Kristallgitter von POM. Für $X_{OB} = 0$ wird $\Delta H_m^0 = 10.7$ KJ/Mol für reines POM gefunden. Die Kurve zeigt einen Knick bei $X_{OB} = 0.02$ und man findet zwei Geraden, die durch die experimentellen Gleichungen 5.6 und 5.7 beschrieben werden können.

$$\Delta H_m (X_{OB}) = 10.7 - 142,8 \cdot X_{OB} \quad [\text{KJ/Mol}] \quad (\text{Gl. 5.6})$$

$$\text{für} \quad 0 \leq X_{OB} \leq 0,02$$

und

$$\Delta H_m (X_{OB}) = 8.33 - 32.6 \cdot X_{OB} \quad [\text{KJ/Mol}] \quad (\text{Gl. 5.7})$$

$$\text{für} \quad 0.02 \leq X_{OB} \leq 0.04$$

Aus den Steigungen beider Geraden in Abb. 5.6 läßt sich direkt nach Eby⁹¹⁾ die Defektenthalpie ablesen, da sie durch

$$\Delta H_m (X_{OB}) = \Delta H_m^0 - \Delta H_D \cdot X_{OB} \quad [\text{KJ/Mol}] \quad (\text{Gl. 5.8})$$

definiert ist,

wobei $\Delta H_m (X_{OB})$: Schmelzenthalpie des Copolymeren bez. auf den Gehalt an kristallisationsfähigen Einheiten, hier $[\text{J/Mol}_{\text{CH}_2\text{O}-}]$

ΔH_m^0 : Schmelzenthalpie des Homopolymeren

ΔH_D : Defektenthalpie pro Molzahl der Defekte,
hier (J/Mol $(CH_2)_4O^-$)

X_{OB} : Molenbruch des Cobastaes bez. auf
 CH_2O^-

Im Bereich $0 \leq X_{OB} \leq 0.02$ erhält man aus der Steigung der Geraden eine Defektenthalpie von $\Delta H_D = 142.8$ KJ/Mol. Im Bereich $0.02 \leq X_{OB} \leq 0.04$ nimmt die Defektenthalpie ab auf $\Delta H_D = 32.6$ KJ/Mol.

5.1.6 Die Defektenthalpie aus der Schmelztemperatur

Aus der Steigung des linearen Bereichs der Schmelztemperaturkurve für gestrecktkettige Kristalle von Copolymeren des Trioxans ($X_{OB} \leq 0.02$) kann nach Eby⁹¹⁾ die Defektenthalpie ΔH_D bestimmt werden.

Die Gleichgewichtsschmelztemperatur wurde nach Eby mittels folgender Voraussetzungen postuliert:

1. Die Schmelzwärme ΔH_m und Schmelzentropie ΔS_m sind unabhängig von der Temperatur, d.h.

$$\Delta H(T) = \Delta H_m^0$$

$$\text{und } \Delta S(T) = \Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0}{T_m}$$

2. Die Schmelzentropie ΔS_m ist unabhängig von der Zusammensetzung des Copolymeren

$$\Delta S_m(X_2) = \Delta S_m^0 - \Delta S_D \cdot X_2 \approx \Delta S_m^0$$

3. Die Änderung der Schmelzenthalpie ist linear von der Zusammensetzung des Comonomeren abhängig. Diese Annahme gilt, wenn keine Wechselwirkung zwischen den Comonomer-Einheiten entsteht, d.h., die Defekte im Kristall isoliert sind.

4. Die Mischungsentropie ist null.

Nach den Voraussetzungen 1 bis 4 läßt sich die Gleichgewichtsschmelztemperatur nach den Gleichungen 5.9 und 5.10 beschreiben

$$T_m(X_{OB}) = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0} \quad (Gl. 5.9)$$

$$T_m(X_{OB}) = \left(1 - \frac{\Delta H_D}{\Delta H_m^0} \times X_{OB}\right) T_m^0 \quad (Gl. 5.10)$$

mit

$T_m(X_{OB})$: Schmelztemperatur des Copolymeren

T_m^0 : Schmelztemperatur für reines Homopolymere

Wie wir oben gesehen haben, ist die Schmelztemperatur für $X_{OB} \leq 0.02$ linear von dem Comonomergehalt abhängig. Aus der Steigung erhielten wir $m = 2.77$ und mit der Schmelzenthalpie des Homopolymerkristalls von 10.7 KJ/Mol ergibt sich so eine Defektenthalpie von 29.6 KJ/Mol $(CH_2)_4O$. Die Unterschiede zwischen der Defektenthalpie, die aus der Schmelzwärme, und der, die aus der Schmelztemperatur bestimmt wurde, zeigt, daß die Mischungsentropie nicht null ist, wie bei Eby vorausgesetzt wurde. Außerdem zeigt die Tatsache, daß $T_m(X_{OB})$ nicht ganz linear von der Zusammensetzung abhängig ist, daß eine der von Eby angenommenen Näherungen für POM nicht zutrifft. Auch kann man folgern, daß die Comonomereinheiten nicht statistisch in das kristalline Copolymere eingebaut werden, sondern in bestimmte Bereiche des Gitters, und man muß eine Wechselwirkung zwischen den Defekten annehmen, die gegen die dritte Voraussetzung von Eby stehen würde.

5.1.7 Die Defektentropie

Beindet sich eine Probe an ihrem Gleichgewichtsschmelzpunkt, so gilt für die freie Schmelzenthalpie:

$$\Delta G_m (X_{OB}) = 0 = \Delta H_m (X_{OB}) - T_m (X_{OB}) \cdot \Delta S_m (X_{OB}) \quad (Gl. 5.11)$$

$$\text{so daß: } \Delta S_m (X_{OB}) = \frac{\Delta H_m (X_{OB})}{T_m (X_{OB})} \quad (\text{J/Mol K}) \quad (Gl. 5.12)$$

Die Schmelzentropie läßt sich direkt nach der Gleichung 5.12 berechnen.

Im einfachsten Falle kann man einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung der Schmelzentropie und dem Molenbruch an Oxybutyleneinheiten annehmen. Es gilt dann die Geradengleichung:

$$\Delta S_m (X_{OB}) = \Delta S_m^0 - \Delta S_D X_{OB} \quad (Gl. 5.13)$$

Aus dem Achsenabschnitt der Kurve in Abb. 5.7 erhält man für die Schmelzentropie von reinem POM 23,4 J/Mol K. Der erste Bereich der Geraden ist experimentell durch die Gleichung 5.14 beschrieben:

$$\Delta S_m (X_{OB}) = 23.4 - 263.5 \cdot X_{OB} \quad (\text{J/Mol K}) \quad (Gl. 5.14)$$

$$\text{für } 0 \leq X_{OB} \leq 0.02$$

Aus der Steigung dieser Geraden, kann man die Defektentropie bestimmen, deren Wert 263,5 J/Mol K beträgt.

Die Gerade im zweiten Bereich der Kurve wird durch Gl. 5.15 beschrieben:

$$\Delta S_m (X_{OB}) = 19.2 - 75.7 \cdot X_{OB} \quad (\text{J/Mol K}) \quad (Gl. 5.15)$$

$$\text{für } 0.02 \leq X_{OB} \leq 0.04$$

mit einer Defektentropie von 75.7 J/Mol K.

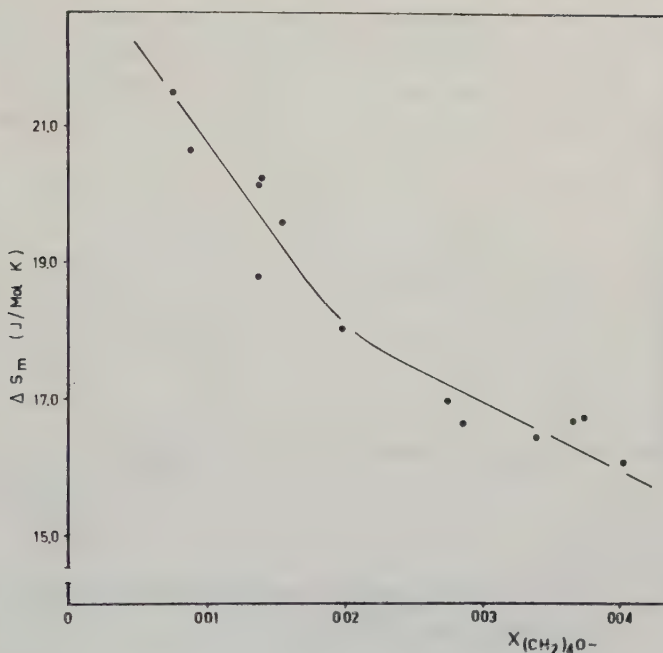


Abb. 5.7. Molare Schmelzentropie in Abhängigkeit vom Molenbruch des Cobastaesins.

5.1.8 Die Dichte von Trioxan-1,3-Dioxepan Copolymeren

Die Dichte der Copolymeren wurden in einem Dichtegradientenrohr bei 25°C unter denselben Bedingungen wie bei den Homopolymeren gemessen.

Da wir voll kristalline Copolymere untersuchten, war ein Aufquellen nicht zu erwarten. Die Auftragung (Abb. 5.8) zeigt, daß die Dichte linear mit dem Gehalt an Cobastaesin bis $X_{OB} = 0.02$ und danach mit flacherer Steigung bis

$x_{OB} = 0.04$ abnimmt.

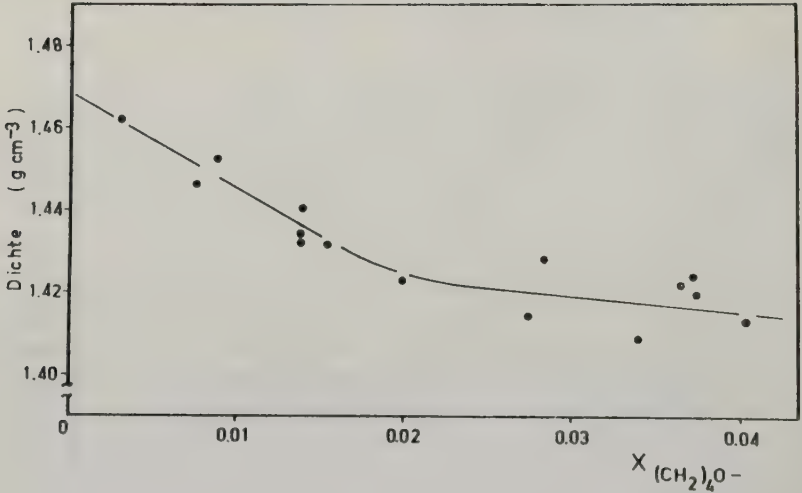


Abb. 5.8. Dichte von POM-OB-Copolymeren in Abhängigkeit des Molenbruchs an Cobastein.

Durch Extrapolation nach $x_{OB} = 0$, läßt sich die Dichte der Homopolymeren $\rho = 1.4681 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$ bestimmen. Die folgenden experimentellen Gleichungen beschreiben die Dichte in Abhängigkeit des Comonomergehalts:

Im Bereich $0 \leq x_{OB} \leq 0.02$

$$\rho(x_{OB}) = 1.4681 - 2.31 x_{OB} \quad (\text{Gl. 5.16})$$

und

$$\rho(x_{OB}) = 1.4304 - 0.37 x_{OB} \quad (\text{Gl. 5.17})$$

für $0.02 \leq x_{OB} \leq 0.04$

Die Gleichungen 5.16 und 5.17 beschreiben die Dichte von vollkristallinen Copolymeren und sie können für die Bestimmung

der Kristallinität von teilkristallinen Copolymeren verwendet werden, sofern die Verteilung der Cobausteine auf die kristalline und amorphe Phase bekannt ist. Zu beachten ist die Tatsache, daß die Steigungsänderung in Abb. 5.8 bei der gleichen Zusammensetzung des Copolymeren erfolgt, bei der das Plateau in der Kurve T_m gegen X_{OB} beginnt.

Tabelle 5.1

Schmelzverhalten und Dichte der POM-OB-Copolymeren

Pr.	x_{OB}	$T_m (^{\circ}C)$	$\Delta h_m^{**})$ (J/g)	$\Delta h_m^{***})$ (J/g)	$\Delta H_m^{**})$ (KJ/Mol)	$\Delta S_m^{**})$ (J/Mol K)	ρ (g/cm ³)
B ₂ -3	0.003	182.1	257.5	341.7	-	-	1.4622
B ₃ -1	0.009	172.2	239.3	300.4	9.20	20.7	1.4525
B ₂ -5	0.008	172.1	238.8	313.3	9.57	21.5	1.4460
B ₁ -2	0.014	169.9	241.1	289.1	8.97	20.3	1.4403
B ₂ -7	0.014	167.2	239.8	285.9	8.87	20.2	1.4341
B ₂ -8	0.014	163.8	232.2	264.9	8.21	18.8	1.4315
B ₂ -9	0.015	162.7	233.8	274.5	8.54	19.6	1.4315
B ₃ -4	0.020	159.7	220.4	248.0	7.80	18.0	1.4233

x_{OB} : Molenbruch von Oxybutylengruppen im Copolymeren bezogen auf $-CH_2O-$

**) : Ohne Korrektur der Basislinie (Linie A in Abb. 5.4)

***)) : Mit Korrektur der Basislinie wegen des thermischen Abbaus (Linie B in Abb. 5.4)

Tabelle 5.1 (Fortsetzung)

Pr.	X _{OB}	T _m (°C)	Δh_m^{**} (J/g)	Δh_m^{***} (J/g)	ΔH_m^{**} (kJ/Mol)	ΔS_m^{**} (J/Mol K)	ρ (g/cm ³)
B ₁ -3	0.028	165.7	213.4	227.8	7.31	16.7	1.4282
B ₃ -5	0.038	160.9	203.2	-	-	-	1.4196
B ₃ -6	0.027	158.8	202.3	229.0	7.33	16.9	1.4142
B ₃ -7	0.040	156.4	202.7	208.9	6.90	16.1	1.4132
B ₁ -4	0.037	161.1	202.1	221.2	7.24	16.7	1.4221
B ₃ -8	0.034	154.1	195.1	215.8	7.02	16.4	1.4090
B ₁ -5	0.037	-	204.5	225.5	-	16.7	-

5.1.9 Kristallitdickenverteilung und Bruchflächen- Aufnahmen

Die Schmelzkurven der kristallinen Polymeren erstrecken sich über einen Bereich von mehreren Grad, da der Schmelzpunkt T_m von der Kristallitdicke l abhängt. Es schmelzen zuerst die kleinen Kristalle und danach die größeren. Kühlt man die Schmelze ab, kristallisieren die Polymeren als Faltkristalle und besitzen eine um ca. 10°C geringere Schmelztemperatur als die entsprechenden gestrecktkettigen Kristalle.

Die Abb. 5.9-a zeigt eine normale Schmelzkurve des gestrecktkettigen Copolymeren B_3-6 ($X_{OB} = 0.027$). Unterbricht man das Aufheizen am Beginn des Schmelzpeaks, hält die Temperatur 5 min lang konstant, läßt die Probe wieder abkühlen und heizt zum zweitenmal auf, erscheinen 2 Peaks. (Abb. 5.9. b bis d). Beim Tempern schmelzen die kurzen Kristallite auf und kristallisieren während des Abkühlens in Form von Faltkristallen aus, die beim zweiten Aufheizen bei einer tieferen Temperatur einen eigenen Peak hervorrufen. Danach beginnen die restlichen gestrecktkettigen Kristalle zu schmelzen. (Abb. 5.9, b bis d).

Die Abb. 5.9 zeigt, daß die Probe Kristallite mit verschiedener Dicke erhält, die bei verschiedenen Temperaturen schmelzen. Tempert man bei einer Temperatur, die $2 - 3^\circ\text{C}$ oberhalb des Maximums der Schmelzkurve liegt, erhält man beim zweiten Aufheizen keinen zweiten Peak für die restlichen gestrecktkettigen Kristalle. Vermutlich sind die restlichen gestrecktkettigen Kristalle in der Schmelze löslich. Eine exakte Bestimmung der Kristallitdickenverteilung durch partielles Aufschmelzen ist daher nicht möglich.

Da bei kristallinen Polymeren der Schmelzpunkt nach der Thomson-Gleichung ¹⁰⁶⁾ (Gl. 5.18) von der Kristallitdicke abhängt, und beim Schmelzen der vollkristallinen POM-Copolymeren keine Rekristallisation erfolgt, muß sich direkt aus einer normalen Schmelzkurve die Kristallitdickenverteilung finden lassen ¹⁰⁷⁾.

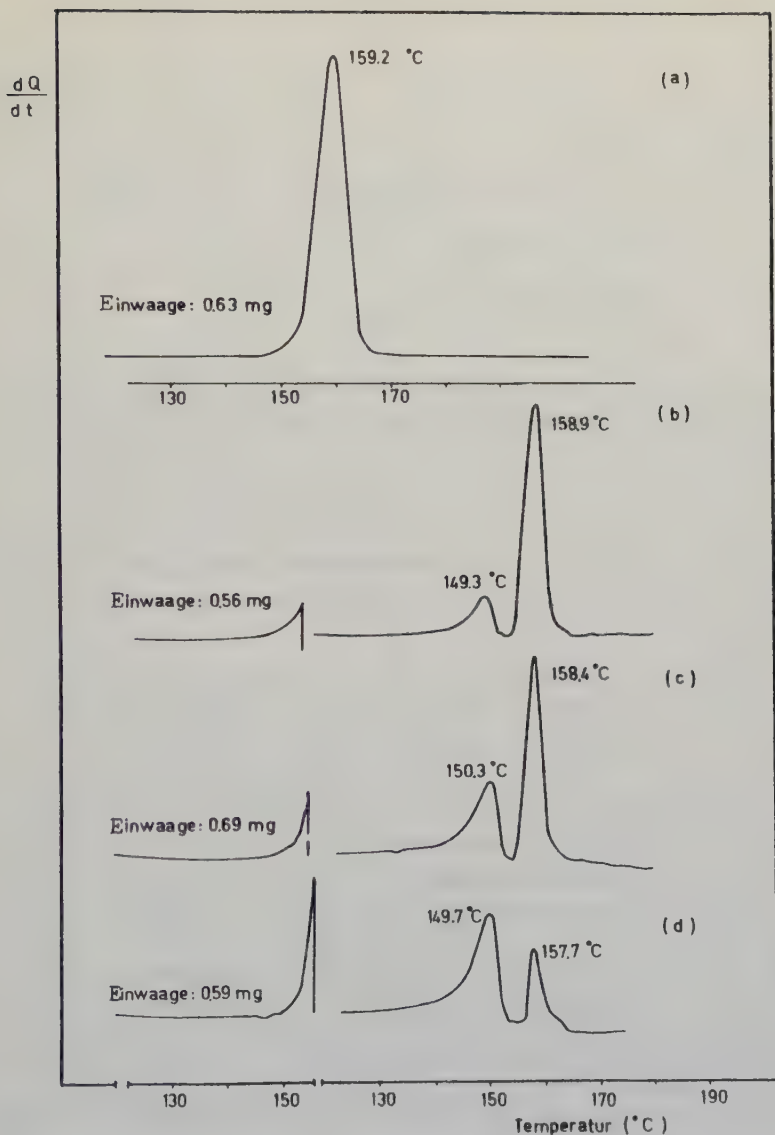


Abb. 5.9. DSC - Kurven des Copolymeren B₃ - 6
($X_{OB} = 0.027$).

(a) : Schmelzpeak, Aufheizrate: 10 °C / min

(b) : Schmelzpeak nach Tempern bei 153.7 °C.

(c) : Schmelzpeak nach Tempern bei 154.7 °C.

(d) : Schmelzpeak nach Tempern bei 155.7 °C.

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2 \sigma_e}{\Delta h_m \cdot \rho} \cdot \frac{1}{l} \right) \quad (K) \quad (Gl. 5.13)$$

T_m^0 : Gleichgewichtsschmelzpunkt

σ_e : Oberflächenenergie

Δh_m : Schmelzenthalpie

ρ : Dichte

Um die Kristallitdickenverteilung zu bestimmen, wurde eine normale Schmelzkurve bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $2.5^\circ/\text{min}$ für die Probe $B_3 - 5$ ($X_{OB} = 0.038$) aufgenommen. Damit sind Überhitzungseffekte weitgehend ausgeschlossen. Diese Bestimmung läßt sich nur bei stabilisierten Proben (Copolymere) durchführen, da Homopolymere während der Schmelze einen thermischen Abbau zeigen. Das Kurvenende ergab $T_{m_1}^0 = 436,3^\circ K$.

Um die reale Breite des Peaks in eine ideale Breite umzuformen, wurde eine Vergleichsmessung mit Indium durchgeführt. Die extrapolierte Breite des Indium-Peaks ($0.9 K$) wurde von $T_{m_1}^0$ substrahiert und somit $T_m^0 = 435.4 K$ erhalten. $T_{m_1}^0$ wurde als Schmelzpunkt für unendlich dicke Kristalle definiert ($T_m^0 = \text{Gleichgewichtsschmelzpunkt}$). Die Breite des Indium-Peaks hat ihre Ursache in Verzögerungen bei der Messung (Wärmeleitung, Wärmeübergang, Wärmedurchgang sowie Trägheit des Schreibers). Insbesondere hängt die Breite des Indium-Peaks von der Aufheizrate ab, so daß sie bei langsamer Aufheizrate kleiner wird. Dann wird in der normalen Schmelzkurve zu jedem T_m die Höhe h (Ordinatenwert eines Punktes auf der DSC-Kurve) gemessen, und das entsprechende l nach der Gleichung 5.18 mit den folgenden Werten ausgerechnet:

$$T_m^0 = 435,4 K$$

$$\sigma_e = 39 \times 10^{-7} (J/cm^2)$$

$$\Delta h_m = 203,2 J/g$$

$$\rho = 1,4196 g/cm^3$$

dann:

$$l = \frac{1177,32}{435,4 - T_{m,h}} \quad (\text{nm}) \quad (\text{Gl. 5.19})$$

Tabelle 5.2

Umrechnung der DSC-Schmelzkurve von Probe B₃ - 5 bei einer Aufheizrate von 2.5°/min in die Kristallitdickenverteilungskurve

h (mm)	T _{m,h} (K)	l (nm)	h (mm)	T _{m,h} (K)	l (nm)
0.8	427.5	14.9	35.5	432.5	40.6
1.2	428.0	15.9	41.5	433.0	49.1
2.1	428.5	17.1	46.1	433.5	62.0
3.8	429.0	18.4	46.2	433.8	73.6
5.5	429.5	20.0	45.5	434.0	84.1
7.4	430.0	21.8	42.3	434.25	102.4
10.5	430.5	24.0	34.5	434.5	130.8
14.8	431.0	26.8	27.5	434.75	181.1
20.5	431.5	30.2	18.0	435.0	294.3
28.3	432.0	34.6	9.0	435.25	784.9

Die erhaltene differentielle Kristallitdickenverteilungskurve (Abb. 5.10) beginnt bei $l = 14.9 \text{ nm}$ und hat ihr Maximum bei $l = 70.0 \text{ nm}$. Aus der Tabelle 5.2 ist ersichtlich, daß auch Kristalle mit einer Dicke von ca. 800 nm gefunden werden können. Die Höhe h ist der Änderung des Massenanteils $M (\%)$ mit der Änderung der Kristallitdicke proportional. Der Wert hierfür ergibt sich aus:

$$\frac{dM}{dl} = \frac{dF}{dl} \cdot \frac{100}{F_g} \quad (\% / \text{nm}) \quad (\text{Gl. 5.20})$$

F_g : Gesamtfläche unter der Kurve in Abb. 5.10.

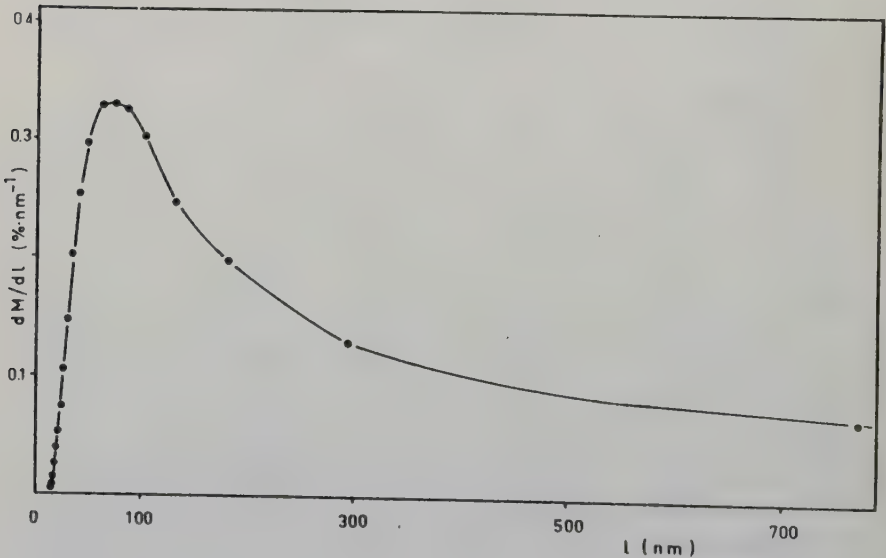


Abb. 5.10. Differentielle Kristallitdickenverteilung des Copolymeren B_3-5 ($x_{OB} = 0.038$).

Wenn man $l_1 = l_{\max} - 10 \text{ nm}$ und $l_2 = l_{\max} + 10 \text{ nm}$ wählt, mit den zugehörigen Flächen F_1 und F_2 unter der Kurve (Abb. 5.10), erhält man dM/dl näherungsweise nach der Gleichung:

$$\frac{dM}{dl} = \frac{F_2 - F_1}{l_2 - l_1} \cdot \frac{100}{F_g} \quad (\% / \text{nm}) \quad (\text{Gl. 5.21})$$

F_g (Gesamtfläche unter der Kurve) konnte nur näherungsweise bestimmt werden, da sie asymptotisch bis $l \rightarrow \infty$ geht. Um die Ordinate zu eichen, wurde nach Gleichung 5.21 das Maximum von dM/dl ausgerechnet und ein Wert von $dM/dl = 0.331 (\% / \text{nm})$ erhalten.

Um zu zeigen, daß gestrecktkettige Copolymerkristalle vorliegen, wurden EM-Aufnahmen von Bruchflächenabdrücken der Polymerproben gemacht.

Abb. 5.11 und 5.12 zeigen eine Bruchflächenaufnahme des Copolymeren $B_3 - 5$. Hierbei wurde das Kristallpulver im Vakuum gepreßt und der Preßling in flüssigem Stickstoff gebrochen. Die Bruchflächen zeigen den Querschnitt der gebrochenen Kristalle. Man erkennt, daß gestrecktkettige Kristalle mit einer Kristallitdicke von ca. 100 bis 600 nm vorliegen. Dieses Ergebnis und die Untersuchung der Kristallitdickenverteilung zeigen also, daß die Copolymeren wirklich aus gestrecktkettigen Kristallen bestehen.



Abb. 5.11. Bruchflächenaufnahme des Copolymeren B₃ - 5
($X_{OB} = 0.038$).



Abb. 5.12. Bruchflächenaufnahme des Copolymeren B₃ - 5
($X_{OB} = 0.038$).

6. AUSFÜHRUNG DER EXPERIMENTE

6.1 Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

1,3,5-Trioxan wurde über einer Kalium/Natrium-Legierung 2-3 Tage unter Rückfluß in einer Stickstoffatmosphäre gekocht und anschließend über eine 0.5 m Raschigkolonne destilliert.

1,3-Dioxepan (Butandiol-(1,4)-formal) ¹⁰⁸⁾

180 g 1,4-Butandiol wurden nach Zugabe von 5 g Eisen (III)-Chlorid 4 Stunden lang mit 60 g Paraformaldehyd auf dem Wasserbad erhitzt. Der Ansatz wird i.V. destilliert und die zwischen 39 und 42 ° bei 20 Torr übergehende Fraktion mit Na₂SO₄ getrocknet und erneut destilliert. Man erhält 184 g reines 1,3-Dioxepan vom Sdp. 117°C.

Gereinigt und getrocknet wurde durch Kochen mit LiAlH₄ und anschließende Destillation unter Stickstoff.

Wasserfreie Perchlorsäure ¹⁰⁹⁾ wurde durch Destillation eines Gemisches aus 5 Volumenteilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Volumenteil 70 %iger wässriger Perchlorsäure (Fa. Merck) in einer normalen Destillationsapparatur ohne Schliffe dargestellt.

Bortrifluorid-Ätherat von Merck wurde direkt eingesetzt.

Methylenchlorid wurde 3 Tage mit LiAlH₄ unter Rückfluß gekocht und unter Stickstoff destilliert.

Nitrobenzol (Fa. Merck) wurde über P₂O₅ 24 Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend über eine 1m-Kolonne im Vakuum destilliert (0.2 Torr, Kp. 63°C).

Hexafluoracetonesesquihydrat (HFAS) von du Pont für die Viskosimetrie wurde direkt verwendet.

6.2 Durchführung der Homopolymerisation und Copolymerisation

Die Polymerisationen erfolgten in 50 - 100 ml Rundkolben, die mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit dest. Wasser gespült und bei 130°C getrocknet wurden. Die Rundkolben wurden mit einem Dreiwegehahn verschlossen, der am oberen Ende mit einer Silikonkappe versehen war, und im Vakuum mit fächernder Flamme ausgeheizt. Nach dem Abkühlen unter Reinststickstoff (Luftballon) wurde durch diese Kappe eine Lösung von TOX in Dichlormethan oder Nitrobenzol (frisch destilliert) eingespritzt, und dann die Initiatorlösung zugegeben. Dann wurde etwa 30 sec gerührt. Bei der Copolymerisation wurde nach der Zugabe der Initiatorlösung eine leichte Trübung der Reaktionsmischung abgewartet, bevor 1,3-Dioxepan hinzugegeben wurde. Die Polymerisationen wurden mit einer 1%igen Lösung von Triäthylamin in Methanol abgebrochen.

Zur Bestimmung der Zeit-Umsatz-Kinetik lagen die Polymerisationszeiten bei der Homopolymerisation zwischen 10 min und 45 Tagen. Die Copolymerisationen wurden nach 12-15 Tagen abgebrochen.

Nach dem Abfiltrieren wurde das pulverförmige Polymere mehrmals mit Methanol und Dichlormethan gewaschen und anschließend im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

6.3 Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Siemens Elmiskop 1 b und einem Philips EM 400 durchgeführt. Eine Suspension der Kristalle in Methanol wurde auf den Objektträger aufgetropft und gleichmäßig verteilt. Der Objektträger wurde dann unter einem Winkel von 20° mit Kohle/Platin schrägbedampft, anschließend wurde unter einem Winkel von 90° ein Kohleträgerfilm aufgedampft. Der Film wurde in konzentrierter Salzsäure vom Objektträger abge-

schwimmt, wobei sich das POM gleichzeitig zersetzte. Der auf der Oberfläche schwimmende Film wurde mit Kupfernetzchen aufgenommen und im EM betrachtet.

6.4 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopischen Aufnahmen entstanden an einem Polarisationsmikroskop der Fa. Zeiss.

6.5 Chemische Umsetzung der Copolymeren und gaschromatographische Analyse

Zur Bestimmung des Oxybutylengehaltes wurden 100 mg fein gepulvertes Polymerisat in ein Schliffreagenzglas eingewogen, mit 1 ml Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Perchlorsäure versetzt und 30 Stunden bei Raumtemperaturen stehengelassen. Dann wurde 1 ml einer Standardlösung von 2,4 mg/ml Äthylenglykoldiacetal (GDA, IX) in Dichlormethan hinzugegeben und 0,1 µl dieser Lösung gaschromatographiert. Aus den ausgemessenen Flächenverhältnissen ließen sich anhand der Eichkurve (Abb. 4.2) die Diacetatanteile bestimmen und die Zusammensetzung des Copolymeren ausrechnen.

Gaschromatograph:	Becker, Modell 417
Säule:	10 % SE-30/WM-P (1 Meter Länge)
Detektor:	Flammenionisation (FID)
Temp.-Programm:	80 - 175°C, 8°C/min
^T Injektor:	270°C
^T Detektor:	270°C
Trägergas:	N ₂
Brenngas:	H ₂ , synth. Luft
Gasdurchfluß:	
N ₂ :	20 ml/min
H ₂ :	20 ml/min
Luft:	200 ml/min

Probendosierung: 0,1 µl
Papiergeschwindigkeit: 600 /h
30 /min

6.6 DSC-Messungen

Die Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien wurden mit einem Differentialkalorimeter des Typs DSC-2 der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Die Probeneinwaagen lagen zwischen 0.2 und 1 mg. Zur Eichung der Temperaturskala wurde Indium verwendet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einer Heizrate von 20 °/min. Die Schmelzenthalpie wurde durch planimetrieren der Peaks ermittelt, wobei ebenfalls Indium zur Eichung verwendet wurde. Die Heizrate wurde hierbei zu 80 °/min gewählt.

6.7 Dichtebestimmung

Die Dichte der Probenpreßlinge von Polymeren wurde in einem Dichtegradientenrohr bei 25 °C bestimmt. Die Komponenten waren n-Heptan und Tetrachlorkohlenstoff. Der Gradient erstreckte sich von 1,37 bis 1,49 g/cm³ und wurde mit Glaskugeln bekannter Dichte geeicht.

Literaturverzeichnis

- 1) W. Kern in H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer-Verlag, Berlin 1932, S. 224-287
- 2) Brit. Pat. 770 717 (1957), Dupont
- 3) U.S. Patent 2768 994 (1956) E.I. du Pont de Nemours Co., Erf. R.N. Mac Donald
- 4) C.E. Schweitzer, R.N. Mac Donald und J.O. Punderson, J. Appl. Polym. Sci. 1, 158 (1959)
- 5) V. Jaacks, Dissertation Mainz 1959
- 6) U.S. Patent 30 27 352 (1962) Celanese Corp. of America, Erf. C.T. Nallig et. al.
- 7) BRD 05 1495 656 (1961) Farbwerke Hoechst AG., Erf. K. Gutweiler et. al.
- 8) K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler und H.D. Hermann, Kunststoffe 54, 410 (1967)
- 9) K. Burg, H. Schlaf und H. Cherdron, Makromol. Chem. 145, 247 (1971)
- 10) D. Fleischer und R.C. Schulß, Makromol. Chem. 152, 311 (1972)
- 11) H. Cherdron, J. Makromol. Sci. Chem., A 6, 1077 (1972)
- 12) V. Jaacks, Makromol. Chem. 101, 33 (1967)
- 13) H.D. Hermann, E. Fischer und K. Weissermel, Makromol. Chem., 90, 1 (1966)
- 14) V. Jaacks, H. Frank, E. Grünberger und W. Kern, Makromol. Chem., 115, 290 (1968)
- 15) V. Jaacks, Adv. Chem. Ser., 91, 371 (1969)
- 16) S. Penczek, Makromol. Chem., 175, 1217 (1974)
- 17) P.H. Plesch, P.H. Westermann, J. Polym. Sci., C16, 3837 (1968)
- 18) P.H. Geil, "Polymer Single Crystals", Wiley (Interscience) N.Y. 1963

- 19) E. Hellmuth und B. Wunderlich, J. Appl. Phys., 36, 3039 (1965)
- 20) G. Wegner, Chimia 28, 475 (1974)
- 21) G. Wegner, E.W. Fischer und A. Muñoz-Escalona, Makromol. Chem. Supl. 1, 521 (1975)
- 22) L. Leese und M.W. Baumber, Polym. (London) 6, 269 (1965)
- 23) M. Iguchi, H. Kanetsuna u. T. Kawai, Makromol. Chem. 128, 63 (1969)
- 24) M. Iguchi, Br. Polym. J. 5, 195 (1973)
- 25) M. Iguchi, I. Murase u. K. Watanabe, Br. Polym. J. 6, 61 (1974)
- 26) R. Mateva, G. Wegner und G. Lieser, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 11, 369 (1973)
- 27) P.J. Flory, Trans. Faraday Soc. 51, 848 (1955)
- 28) H.G. Kilian, Kolloid Z.Z. Polym. 205, 7 (1965)
- 29) H. Baur, Kolloid Z.Z. Polym. 212, 97 (1966)
- 30) M. Dröscher, G. Lieser, H. Reimann und G. Wegner, Polymer 16, 497 (1975)
- 31) M. Dröscher, K. Hertwig, H. Reimann und G. Wegner, Makromol. Chem. 177, 1695 (1976)
- 32) B. Wunderlich, Angew. Chem. 80, 1009 (1968)
- 33) M. Jaffe and B. Wunderlich, Kolloid Z.Z. Polym. 216, 203 (1967)
- 34) B. Wunderlich, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. 5, 568 (1968)
- 35) J.F. Walker, "Formaldehyd", 146, Reinholds, N.Y. 1953
- 36) V. Jaacks, W. Kern, Makromol. Chem. 62, 1 (1963)
- 37) H. Baader, Dissertation Mainz 1962
- 38) T. Higashimura, T. Miki, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 2067 (1965)

- 39) S. Okamura, T. Higashimura und T. Miki, Progr. Polym. Sci. Japan 3, 97 (1972)
- 40) J.P. Kennedy, J. Polym. Sci. 38, 263 (1959)
- 41) W. Kern und V. Jaacks, Kolloid Z.-Z. Polym. 216-217, 286 (1967)
- 42) W. Kern, H. Cherdron und V. Jaacks, Angew. Chem. 6, 177 (1961)
- 43) K. Weissmermel, E. Fischer, K. Gutweiler, H.D. Hermann und H. Cherdron, Angew. Chem. 11, 512 (1967)
- 44) M. Kucěra und E. Spousta, J. Polym. Sci. A2, 3443 (1964)
- 45) T. Miki, T. Higashimura und S. Okamura, J. Polym. Sci. A-1, 5, 2977 (1967)
- 46) D.H. Reneker und P.H. Geil, J. Appl. Phys. 31, 1916 (1960)
- 47) J.P. Colson und D.H. Reneker, J. Appl. Phys. 41, 4296 (1970)
- 48) I. Voigt-Martin, Makromol. Chem. 175, 2669 (1974)
- 49) L. Höhr, V. Jaacks, H. Cherdron, S. Iwabuchi und W. Kern, Makromol. Chem. 103, 279 (1967)
- 50) L. Höhr, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1960
- 51) E.H. Sauter, Z. Physik. Chem. B18, 417 (1932), B21, 186 (1933)
- 52) M.L. Huggins, J. Chem. Physics 13, 37 (1945)
- 53) H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi und I. Nitta, J. Polym. Sci. 44, 266 (1960)
- 54) T. Uchida und H. Tadokoro, J. Polym. Sci. A-2 5, 63 (1967)
- 55) K. Hertwig, Dissertation Universität Freiburg i. Brsg., in Vorbereitung
- 56) H. Nilski, Makromol. Chem. 150, 209 (1971)

- 57) P.J. Flory, J. Chem. Phys. 15, 684 (1974); 17, 223 (1949)
- 58) P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953, S. 568
- 59) N. Wiemers und G. Wegner, Makromol. Chem. 175, 2743 (1974)
- 60) B. Wunderlich und T. Arakawa, J. Polym. Sci. A2, 3697 (1967)
- 61) G. Wegner und W. Schermann, Kolloid Z.Z. Polym. 252, 655 (1974)
- 62) B. Wunderlich in: Physical Methods of Chemistry, Ed. A. Weissberger, B.W. Rossiter, Vol. 1, V. Wiley, N.Y. 1971
- 63) K.H. Illers, Eur. Polym. J. 10, 911 (1974)
- 64) B. Wunderlich, Kunststoffe 55, 333 (1965)
- 65) B. Wunderlich und E. Hellmuth "Thermal Analysis 1965", Ed. J.P. Redfern, Seite 76 (1965)
- 66) C. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 65, 531 (1961)
- 67) H. Reimann, Dissertation Universität Mainz 1975
- 68) J.M.G. Cowie, "Chemie und Physik der Polymeren". Eine Einführung. Verlag Chemie, Weinheim, N.Y. 1976
- 69) A. Muñoz-Escalona und S.J. Guerrero, Makromol. Chem. 177, 2169 (1976)
- 70) W.K. Burton, N. Cabrera und F.C. Frank, Phil. Trans. R. Soc., London, A243, 299 (1951)
- 71) H. Heyer, Angew. Chem. 78,2, 130 (1966)
- 72) M. Volmer, "Kinetik der Phasenbildung". Dresden und Leipzig 1939.
- 73) I.N. Stranski, Z. Phys. Chem. 136, 259 (1928)
I.N. Stranski und R. Kaischew, Z. Phys. Chem. (B), 26, 31 (1934)

- 74) R. Becker und W. Döring, Ann. Phys., Lpz. 24, 719 (1935)
- 75) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, S. 135 (1927)
- 76) K. Burton, N. Cabrera, Disc. Farad. Soc. 5, No. 33,
40 (1949)
- 77) A. Smakula: "Einkristalle", Technische Physik in Einzeldarstellungen, Bd. 17, 1962
- 78) J. Frenkel, J. Phys. USSR, 9, 392 (1945)
- 79) S. Amelinckx: "The Direct Observation of Dislocations", N.Y., London 1964
- 80) N. Cabrera und M.M. Levine, Phil. Mag. 1, 450 (1956)
- 81) M. Volmer und A. Weber, Z. Physik. Chem. 119, 277 (1926)
- 82) A. Lücke, priv. Mitteilung
- 83) R. Fischer, Z. Anal. Chem. 251, 172 (1970)
- 84) K. Herrmann, O. Gerngroß und W. Abit, Z. Phys. Chem. B10, 371 (1930)
- 85) E.W. Fischer, Z. Naturforsch. 12a, 753 (1957)
- 86) A. Keller, Philos. Mag. 2, 1171 (1957)
- 87) P.H. Till, J. Polym. Sci. 24, 301 (1957)
- 88) H.G. Kilian, Kolloid Z.Z. Polym. 231, 534 (1969)
- 89) H. Baur, Kolloid Z.Z. Polym. 203, 97 (1965)
- 90) H. Baur, Makromol. Chem. 98, 297 (1966)
- 91) I.C. Sánchez, R.K. Eby, J. Res. Nat. Bur. Stand. A77, 353 (1973)
- 92) E.W. Fischer, H. Hespe, Kolloid Z.Z. Polym. 231, 558 (1969)
- 93) G. Kortleve, C.A.F. Tuijman, G.C. Vonk, J. Polym. Sci. A-2, 10, 123 (1972)
- 94) R.K. Eby, J. Res. Nat. Bur. Stand. A68, 269 (1964)
- 95) R.K. Eby, J. Appl. Phys. 34, 2442 (1963)
- 96) G. Wegner, persönliche Mitteilung

- 97) E. Helfand und J.I. Lauritzen, Jr., Macromolecules 6, 631 (1973)
- 98) F. Gutzler, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1976
- 99) G. Wegner, Angew. Makromol. Chem. 58, 37 (1977)
- 100) M. Dröscher, K. Hertwig, M. Rodríguez B. und G. Wegner, Makromol. Chem. 177, 2793 (1976)
- 101) E.W. Fischer, H.-J. Sterzel und G. Wegner, Kolloid Z.Z. Polym. 251, 980 (1973)
- 102) H. Wilski, Kolloid Z.Z. Polym. 248, 367 (1971)
- 103) M. Iguchi, Makromol. Chem. 177, 549 (1976)
- 104) M. Inoue, J. Polym. Sci. 51, 18 (1961)
- 105) H.W. Starkweather und R.H. Boyd, J. Phys. Chem. 64, 410 (1960)
- 106) J.D. Hoffmann und J.J. Weeks, J. Res. Nat. Bur. Stand. 66A, 13 (1962)
- 107) K. Hertwig, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1975
- 108) W. Reppe, J. Liebig, Ann. der Chem. 596, 59 (1955)
- 109) G.F. Smith, J. Am. Chem. Soc. 75, 184 (1953)

Lebenslauf

RODRÍGUEZ BAEZA, MARIO

12.09.1946	geboren in Santiago, Chile, als Sohn des Bankangestellten Tomás Rodríguez und seiner Ehefrau Inés Baeza de Rodríguez
1954 - 1958	Grundschule (Colegio San Pedro Nolasco, Santiago)
1959 - 1964	Oberschule (Colegio San Pedro Nolasco, Santiago)
Januar 1966	Abitur
1966 - 1972	Studium der Chemie an der Universität Concepción, Chile Anschließend Diplomarbeit über "Synthesis of acrylic monomers and polymers obtained from unsaturated chloroformamidines"
1970 - 1973	Tutor im Praktikum für Anorganische Chemie im Chemischen Institut der Universität Concepción, Chile
ab 1974	Assistent für Makromolekulare Chemie an der Universität Concepción, Chile
ab 1973	Mitglied der Chilenischen Chemischen Gesellschaft
27.09.1974	Licenciatura en Química (Diplom-Chemiker)
ab August 1975	Doktorarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br., unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Wegner
seit Juni 1975	mit María Díaz de Rodríguez verheiratet.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit führte zu den für mich neuen Aspekten und Methoden der Chemie und Physik der Polymeren. So danke ich an erster Stelle meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Wegner, der mich in das Gebiet einführte und durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen den Fortgang meiner Arbeit förderte.

Herrn Dr. G. Lieser danke ich für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit; er führte mich in die Elektronenmikroskopie ein.

Herrn Dr. M. Dröscher und Herrn Dipl.-Chem. K. Hertwig möchte ich für Ihre Anleitung bei den kalorimetrischen Untersuchungen Dank sagen.

Herrn Dipl.-Chem. A. Lücke danke ich für die Hilfe bei der Überwindung einer Vielzahl von Schwierigkeiten beim Erlernen der deutschen Sprache.

Frau A. Bauer und Fräulein H. Wolf sei für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen gedankt. Herrn W. Sammel danke ich für die Arbeit im Fotolabor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst bin ich zu Dank verpflichtet.

Allen Dozenten und Kollegen im Institut für Makromolekulare Chemie, die auf die eine oder andere Weise diese Dissertation möglich gemacht haben, gilt mein persönlicher Dank.

